

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 29-36

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 B 39-00

C 09 B 29-08

C 09 B 29-28

DEUTSCHES



PATENTAMT

BX

DT 24 60 238 A1

11

Offenlegungsschrift 24 60 238

21

Aktenzeichen:

P 24 60 238.8

22

Anmeldetag:

19. 12. 74

43

Offenlegungstag:

3. 7. 75

30

Unionspriorität:

32 33 31

21. 12. 73 Schweiz 18040-73

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen und deren Anwendung

71

Anmelder:

CIBA-GEIGY AG, Basel (Schweiz)

74

Vertreter:

Berg, W.J., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat.; Stapf, O., Dipl.-Ing.;
Schwabe, H.-G., Dipl.-Ing.; Sandmair, K., Dipl.-Chem. Dr.jur. Dr.rer.nat.;
Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Petitpierre, Jean Claude, Dr., Kaiseraugst; Ramanathan, Visvanathan, Dr.,
Basel (Schweiz)

DT 24 60 238 A1

Case 1-9190/+

DEUTSCHLAND

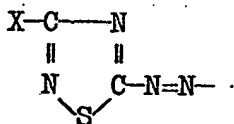
DR. BERG DIPL.-ING. STAFF
 DIPL.-ING. SCHWADE DR. DR. SANDHAIR
 PATENTANWÄLTE
 8 MÜNCHEN 80 • MAUERKIRCHERSTR. 45

Anwaltsakte 25 598

19. Dezember 1974

Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen und deren
 Anwendung

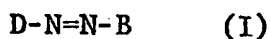
Die vorliegende Erfindung betrifft neue, von
 sulfonsauren Gruppen freie, gegebenenfalls quaternisierte
 wertvolle Azofarbstoffe, welche dadurch gekennzeichnet sind,
 dass sie mindestens eine 1,2,4-Thiadiazolyl-5-azo-Gruppe
 der Formel



worin X = -CN, -CF₃, -CCl₃, -CBr₃, -CCl₂CN oder -CCl(CN)₂
 bedeutet, enthalten.

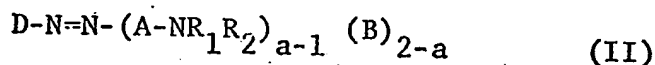
Man gelangt zu diesen Farbstoffen, wenn man Ver-
 bindungen, die mindestens einen Rest einer Kupplungskompo-
 nente enthalten, mit einem diazotierten 1,2,4-Thiadiazolyl-
 5-amin, welches in 3-Stellung den oben definierten Rest X
 trägt, kuppelt und anschliessend gegebenenfalls quaterni-
 siert.

Bevorzugt sind die von sulfonsauren
 Gruppen freien Farbstoffe der Formel



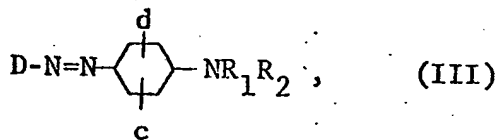
worin D ein 1,2,4-Thiadiazol-oder -thiadiazoliumrest ist, welcher in 3-Stellung einen Trifluormethyl-, Tribrommethyl-, Cyan-dichlor-methyl-, Dicyan-chlor-methyl-, vorzugsweise aber Cyan- oder Trichlormethylrest trägt, und B der Rest einer Kupplungskomponente ist, welche direkt oder über einen Azo-phenylenrest gebunden ist, insbesondere ein Rest eines Phenols oder Naphthols, eines Pyrazolons, eines Pyridons, eines Amino-pyrazols, einer enolisierbaren Ketoverbindung, eines Indols/ und vor allem eines Alkylanilins ist.

Die Farbstoffe lassen sich durch die Formel



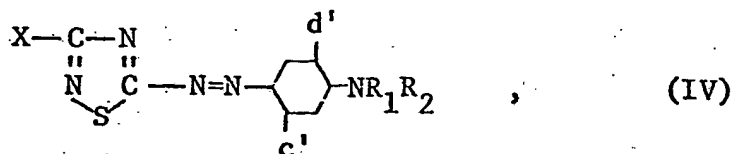
darstellen, worin D das gleiche wie oben, A ein Arylenrest, insbesondere ein gegebenenfalls substituierter 1,4-Phenylenrest ist, $a = 1$ oder 2 ist, R_1 und R_2 je eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe sind, und B der Rest einer Kupplungskomponente ist, wie z.B. ein Phenol-, Aminonaphthalin-, Indol-, / Naphthol-, Pyrazolon- oder Aminopyrazolrest oder ein Rest der Pyridinreihe.

Besonders bevorzugte Vertreter sind diejenigen der Formel



worin D das gleiche wie oben, d ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, eine niedrigmolekulare Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylmercaptogruppe,

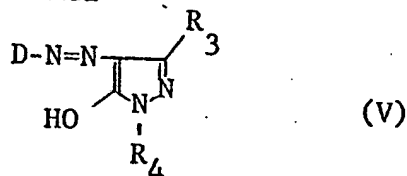
wie z.B. eine Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Methylmercapto- oder Aethylmercaptogruppe, eine Aryl-, Arylmercapto-Aryloxygruppe wie z.B. eine Phenyl-, Phenoxy- oder Phenylmercaptogruppe, ein Cycloalkyl-, Cycloalkylmethyl- oder Aralkylrest wie z.B. ein Cyclohexyl-, Cyclohexylmethyl- oder Benzylrest, oder ein Alkyloxycarbonylrest, wie z.B. ein Methoxycarbonyl, Aethoxycarbonyl oder Propoxycarbonylrest und c das gleiche, eine Trifluormethylgruppe oder ein Acylaminorest ist und R_1 und R_2 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste sind, und insbesondere die Farbstoffe der Formel



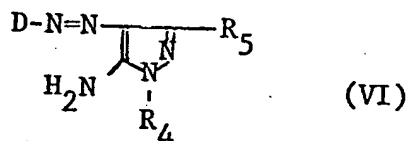
worin X, R_1 und R_2 das gleiche wie oben bedeuten, die Reste c' und d' Wasserstoffatome, Chloratome, Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy, Phenylthio- oder Phenoxyreste sind, und X vorzugsweise eine Cyan- oder Trichlormethylgruppe bedeutet.

Die Gruppe c' kann zusätzlich zu den oben genannten Gruppen auch ein Bromatom, eine Trifluormethylgruppe, und eine gegebenenfalls am Stickstoffatom alkylierte, vorzugsweise methylierte Acylaminogruppe bedeuten, in welcher der Acylrest vorzugsweise einer der unten genannten Acylreste, vorzugsweise aber der Rest einer niederen aliphatischen Monocarbonsäure ist.

Zu den oben angeführten Farbstoffen gehören z.B. diejenigen der Formel

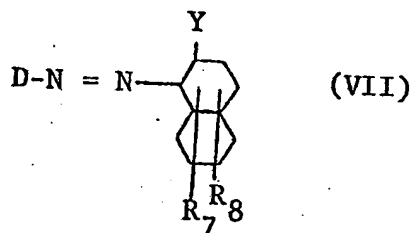


worin R_3 eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine Phenylgruppe, eine Nieder-Alkoxycarbonylgruppe oder eine gegebenenfalls niederalkylierte Aminocarbonylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Gruppe darstellt und vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe oder ein Sulfdanylrest ist; die Farbstoffe (VI) der Formel



worin R_5 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Cyano-, Niederalkoxycarbonyl; Carbamoyl-, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-, Phenoxy oder Phenylgruppe ist, und D das gleiche wie oben bedeutet.

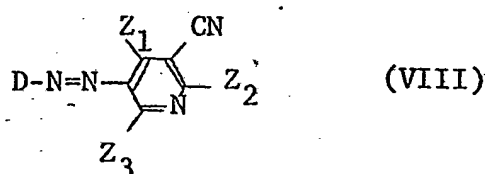
Die Farbstoffe (VII) entsprechen der Formel



2460238

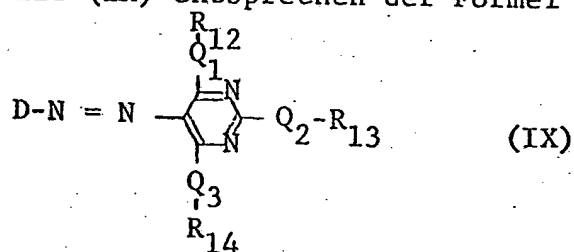
worin $Y = OH$ oder NHR_6 ist, D das gleiche wie oben bedeutet R_6 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl- oder Phenylalkylgruppe und R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff- oder Halogenatome, Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Nitro-, Sulfonylamido, N-Niederalkylsulfonamido- oder N,N-Di-niederalkyl-sulfonylamidogruppen sind.

Die Farbstoffe (VIII) entsprechen der Formel



worin zwei Reste Z Gruppen der Formel $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ bedeuten und ein Rest Z eine Gruppe der Formeln $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, OR_8 oder $-\text{S}-\text{R}_{11}$ bedeutet, wobei R_9 , R_{10} und R_{11} je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder einen aliphatischen Rest bedeuten und R_9 und R_{10} einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ gleich oder verschieden voneinander sein können, und D das gleiche wie oben bedeutet.

Die Farbstoffe (IX) entsprechen der Formel



worin Q_1 eine $-\text{N}-$ Brücke und die anderen R_{15}

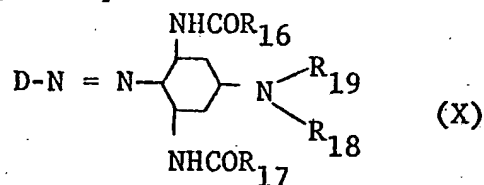
Q unabhängig voneinander ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die $-\text{N}(\text{R}_{15})-$ Brücke bedeuten, wobei R_{15} Niederalkyl oder

509827/0989

2460238

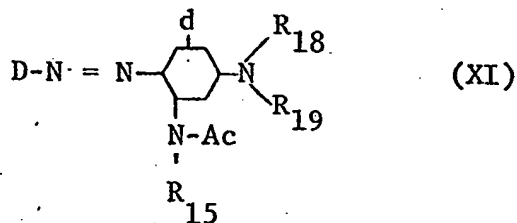
vorzugsweise ein Wasserstoffatom ist, und R_{12} , R_{13} und R_{14} gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome sind, und D das gleiche wie oben bedeutet.

Die Farbstoffe (X) entsprechen der Formel



worin R_{16} und R_{17} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino- oder Arylaminorest oder ein (Alkyloxy- oder Aryloxy)carbonylrest oder (Alkyloxy- oder Aryloxy)carbonylalkylrest oder ein (Aryloxy-, Arylthio- oder Arylamino)alkylrest oder ein Styrylrest oder Aralkyl-, Thiophenyl- oder Pyridylrest sind, und R_{18} und R_{19} gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste sind, und D das gleiche wie oben bedeutet.

Die Farbstoffe (XI) eine Untergruppe der Farbstoffe der Formel (III) entsprechen der Formel



worin Ac der Acylrest einer niederen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Kohlensäurehalbesters, Carbaminsäure oder Sulfonsäure oder ein Rest der Formel $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ist,

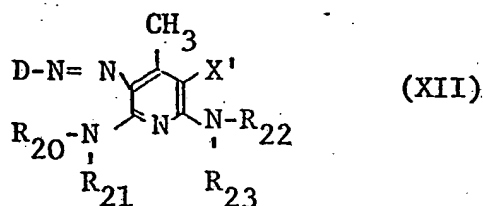
509827/0989

2460238

d ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylthio-, Phenyl, Phenyl-oxo, Phenylthio, Niederalkyloxycarbonyl oder Niederalkylamino-carbonylgruppe ist, und R_{15} , R_{18} , R_{19} und D das gleiche wie oben bedeuten.

Bevorzugt ist d in m-Stellung zur Azogruppe gebunden.

Die Farbstoffe der Formel (XII) sind 2,6-Diaminopyridinderivate der allgemeinen Formel



in der X' Cyan oder Carbonsäureamid, vorzugsweise aber Cyan, R_{20} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Aethyl, 2-Hydroxyäthyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder ω -N-Pyrrolidonylalkyl mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkylrest,

R_{21} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkylamino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl,

R_{20} und R_{21} zusammen mit dem Stickstoff den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins bedeuten, wobei unabhängig voneinander

509827/0989

2460238

R_{22} dieselbe Bedeutung wie R_{20} ,
 R_{23} dieselbe Bedeutung wie R_{21} und
 R_{22} und R_{23} dieselbe Bedeutung wie $R_{20}+R_{21}$ haben; vorzugs-
 weise sind R_{20} und R_{22} Wasserstoffatome und R_{21} und R_{23}
 sind vorzugsweise gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen;
 D bedeutet das gleiche wie oben.

Der Rest R_4 in den Farbstoffen der Formel (VI) ist
 z.B. ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Aethyl-, Propyl-,
 Butyl-, Cyan-, Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Phenoxy-,
 p-Tolyloxy-, Phenyl-(Methyl-, Aethyl-, Propyl-Butyl-)oxycar-
 bonyl-, Aminocarbonyl-, Aminosulfonyl-, N-Mono-(Methyl,
 Aethyl, Propyl, Butyl)aminosulfonyl, N-Di-(methyl-, äthyl-,
 propyl-, butyl)aminosulfonyl- oder N-Bis(hydroxyäthyl)amino-
 sulfonylgruppe.

Der Rest R_5 ist beispielsweise ein Rest der Formel

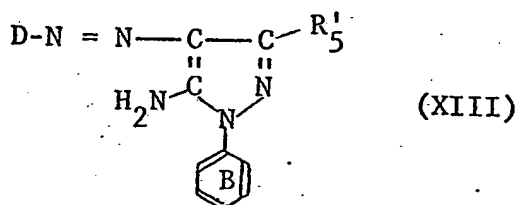


worin der Ring B noch durch Chlor- oder Bromatome, Nitro-,
 Trifluormethyl-, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-
 Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Methylsulfonyl-, Aethylsul-
 fonyl-, Phenoxy-sulfonyl-, (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl)
 carbonylamino-, Benzoylamino-, (Methyl-, Aethyl-, Propyl-,
 Butyl-)sulfonylamino-, Aminosulfonyl-, N-(Methyl-, Aethyl-,
 Propyl-, Butyl-)aminosulfonyl, N,N-Di-(methyl-, äthyl-,
 propyl-, butyl)aminosulfonyl-,
 $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$,

509827/0989

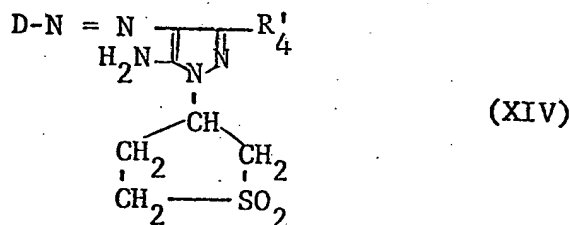
-(CH₂)₁₋₆ -O-CO-(Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl)- oder
 -(CH₂)₁₋₃ -NH-CO-(Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl)-Gruppen
 substituiert sein kann.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel



worin R₅¹ einen niedrigen Alkylrest, wie z.B. einen Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Butylrest, bedeutet und der Phenylkern B noch einen Substituenten aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Acylamino oder Niederalkyl, insbesondere Chlor- oder Bromatome, Hydroxy-, Niederalkylcarbonylamino- (Formylamino, Acetylamino-, Propionylamino, Butyrylamino), Benzoylamino-, Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Butylgruppen, tragen kann.

Genannt seien weiterhin Farbstoffe der Formel



worin R₄¹ ein Wasserstoffatom, ein Aryl-, Niederalkoxy- oder Niederalkylrest, vorzugsweise ein Phenyl-, Aethoxy- und insbesondere Methoxy- oder Methylrest ist.

Die Ausdrücke "nieder", "niedermolekular" und "niedrigmolekular" bedeuten, dass die nachfolgenden Alkylgruppen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und z.B. Methyl-, Aethyl-,

2460238

Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und Isobutyreste darstellen; in analoger Weise gilt dies z.B. auch für "niedere" Alkoxygruppen, die Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste sein können.

Der Rest R_6 steht in der Regel für ein Wasserstoffatom, eine Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Benzyl-, Phenyl-aethyl-, Hydroxyäthyl- oder Cyanäthylgruppe.

Die Reste R_7 und R_8 bedeuten z.B. jeweils unabhängig voneinander Wasserstoffatome, Chlor- oder Bromatome, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Nitro-, Aminosulfonyl-, N-(Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Hydroxyäthyl-)aminosulfonyl-, N,N-Bis(Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Hydroxyäthyl)aminosulfonyl-, Methyl- oder Aethylsulfonyl-, (Methoxy-, Aethoxy-)sulfonyl-Gruppen.

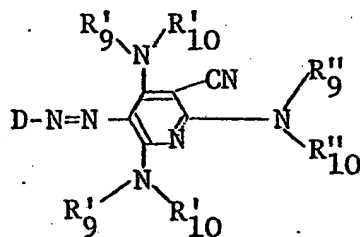
Als Beispiele für die in den Farbstoffe der Formel (V) vorkommenden Reste R_9 , R_{10} und R_{11} kommen z.B. Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sek. -Butyl-, n-Pentyl- und Oktylreste in Frage, welche durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können und durch Hydroxy-, Carboxyl-, Carbalkoxy- (mit 2-6 Kohlenstoffatomen), wie (Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl)oxycarbonyl-, Alkoxy- (mit 1-8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Hexyloxy oder Pentyloxy-), Phenoxy-, Acyloxy- (mit 1-10 Kohlenstoffatomen), gegebenenfalls mit Halogenatom, wie Chlor-, Brom- oder Fluor-

509827/0989

atomen, Methoxy-, Aethoxy-, Propoxy-, Butoxy-, Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, β -Hydroxyäthyl-, Aethoxycarbonyl-, Methoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl- oder Butoxycarbonylgruppen substituierte Phenylgruppen oder Cyclohexylgruppen substituiert sein können. Die Reste R_9 und R_{10} können auch zusammen zu einem Piperidin-, Pyrrolidin-, Morpholin-, Piperazin- oder Methylpiperazinring verknüpft sind.

Als Acylreste kommen z.B. Fettsäurereste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Formyl-, Acetyl-, Propionyl- Butylreste; Alkylcarbamylreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methylaminocarbonyl-, Aethylaminocarbonyl-, Propylaminocarbonyl- oder Butylaminocarbonylreste; Alkyloxycarbonylreste mit bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methoxycarbonyl-, Aethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl- oder Butoxycarbonylreste; Phenylcarbamyl- oder Phenoxy carbonylreste, Benzoyl-, Phenoxyacetyl-, Chloracetyl- oder Phenylacetylreste in Frage.

Bevorzugte Farbstoffe der Formel (V) sind diejenigen der Formel

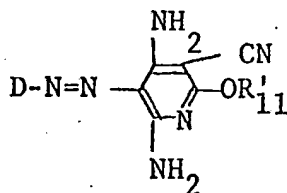


worin D das gleiche wie oben bedeutet und R'_9 und R'_{10} Wasserstoffatome und R''_9 und R''_{10} Wasserstoffatome oder Methyl-, Aethyl-, Propyl- und/oder Butylgruppen sind.

Bevorzugte Farbstoffe der Formel (V) sind weiterhin diejenigen der Formel

509827/0989

2460238



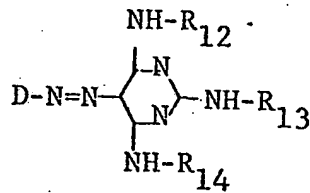
worin D das gleiche wie oben bedeutet und R'_{11} eine Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Toluyll-, Chlorphenyl- oder Acetamidophenylgruppe ist.

Die in den Farbstoffen der Formel VI enthaltenen Reste R_{12} , R_{13} und R_{14} sind z.B. gegebenenfalls durch Hydroxyl- oder Cyanogruppen, Niedrigalkoxygruppen, Niedrigalkanoyloxygruppen oder durch primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen substituierte geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder Cyclohexylgruppen, Benzylgruppen, und gegebenenfalls durch Halogenatome, Nitrogruppen, Acetylgruppen, Benzoylgruppen, Cyanogruppen, Thiocyanogruppen, Niedrigalkylgruppen, Niedrigalkoxygruppen, Trifluormethylgruppen, Niedrigalkylsulfonylgruppen, Phenoxysulfonylgruppen, Niedrigalkylphenoxysulfonylgruppen, p-Toluolsulfonamidgruppen, Niedrigalkoxycarbonylgruppen, Niedrigalkoxy-niedrigalkoxycarbonylgruppen, Benzoylaminogruppen oder Acetylaminogruppen substituierte Phenylreste. Der Rest R_{15} ist eine Niederalkylgruppe oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom.

In den Farbstoffen der Formel VI bedeuten vorzugsweise 2 Reste Q-NR₁₅-Brücken-, in der Regel sind dann Q_1 und Q_3 je eine $\overset{R_{15}}{\text{N}}$ -Brücke.

509827/0989

Eine besondere Ausbildung der Erfindung sind die Farbstoffe der Formel



Die Reste $-\text{CO-R}_{16}$ und $-\text{CO-R}_{17}$ in den Farbstoffen der Formel können gleich oder verschieden von einander sein.

Die Reste $-\text{CO-R}_{16}$ und $-\text{CO-R}_{17}$ und der Rest Ac in den Farbstoffen der Formel VIII stellen unsubstituierte oder substituierte Fettsäurereste dar, wie Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, 1-Methylbutyryl-, Hexanoyl-, Crotonyl-, Octanoyl-, Decanoyl-, Dodecanoyl-, Hexadecanoyl-, Palmityl- oder Stearylrest, ferner einen Glykol- oder Methylmercaptoessigsäurerest, Chloracetyl, α, β -Dibrom- oder Dichlorpropionyl-, β -Brompropionyl-, 4-Chlorbutyryl-, Cyanacetyl-, Acetoacetyl-, Aethoxyacetyl-, Bromacetyl-, 2-Phenylbutyryl-, 4-Benzoyl-butylryl, 4-Phenyl-butyryl-, Cyclohexanbutyryl-, 2-Bromstearyl-, 11-Bromundecanoyl-, Palmitoyl-, Glycoyl- und 3- und 4-Hydroxybutyrylreste.

Als Reste $-\text{CO-R}_{16}$, $-\text{CO-R}_{17}$ und Ac kommen weiterhin in Frage:

die halbveresterten Dicarbonsäurereste der allgemeinen Formel (Aryloxy- oder Niederalkoxy)- $\text{CO}-(\text{CH}_2)_{m-1}-\text{CO}-$, worin $m = 1 - 9$ ist. Beispiele hierfür sind z.B. der Methoxycarbonylcarbonylrest, der $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}$ -Rest

und der $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}$ -Rest. Halbveresterte Acylreste der Oxalsäure, wie die Reste der Formeln $\text{CH}_3\text{-O-CO-CO-}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{-O-CO-CO-}$, $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, $\text{O-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$ und $p\text{-C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-O-CO-CO-}$, die Reste cycloaliphatischer Carbonsäuren, wie der Cyclohexanacetyl-, Methylcyclohexanacetyl- und Dimethylcyclohexanacetylrest; die Reste araliphatischer Carbonsäuren, wie der Phenylacetyl-, β -Phenylpropionyl-, Phenoxyacetyl-, (p-Nitro-, p-Acetyl-, o-Butoxycarbonyl, o-Methoxy-, p-Butoxy-, p-Methyl-, p-Brom-, 3,5-Dichlor-, p-Aethyl-, p-Chlor)phenoxyacetyl-, Phenoxypropionyl-, Phenoxybutyryl-, Phenoxythioacetyl-, 3,5-Dichlorphenylthioacetyl-, p-Methoxycarbonylphenylmercaptoacetyl-, α -Phenylmercapto-propionyl-, γ -(p-Nitrophenylmercaptobutyryl-, Phenylaminoacetyl-, p-Chlorphenylaminoacetyl-, m-Aethylphenylaminoacetyl-, N-Morpholinoacetyl-, Styrylcarbonyl- und der Cinnamylcarbonylrest; die Reste aromatischer Carbonsäuren, wie der Benzoyl-, Methylbenzoyl-, p-Chlorbenzoyl-, p-Nitrobenzoyl-, 3,5-Dinitrobenzoyl-, Methoxybenzoyl-, 4-Phenoxybenzoyl-, 4-Phenylbenzoyl-, 4-Phenylmercapto-benzoyl-, 4-Phenylazobenzoyl-, α -Naphthoyl- und der β -Naphthoylrest; und die Reste heterocyclischer Carbonsäuren, wie der Furoyl-, Nicotinyl-, Thiophen-2-carbonyl- oder Pyridin-3- oder -4-carbonylrest.

Die Acylreste -CO-R_{16} , -CO-R_{17} und Ac können sich auch von Alkyl- oder Arylhalbestern der Kohlensäure ableiten,

2460238

und R_{16} und R_{17} stehen dann für C_1 - C_8 -Alkoxy- oder gegebenenfalls substituierte Phenoxygruppen, wie z.B. für Methoxy-, Aethoxy-, n-Propyloxy-, Isopropyloxy-, β -Chloräthoxy-, β -Methoxyäthoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy- und Hexyloxygruppen, ferner Phenoxy-, Chlorphenoxy-, Bromphenoxy-, Nitrophenoxy-, Carbäthoxyphenoxy-, Methoxyphenoxy-, Methylphenoxy- oder Aethylphenoxyreste.

Die Acylreste $-COR_{16}$, $-COR_{17}$ und Ac können sich auch von Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylcarbaminsäuren und heterocyclischen Carbaminsäuren ableiten, und R_{16} und R_{17} stehen dann für C_1 - C_8 -Alkylamino-, Cyclohexylamino- oder gegebenenfalls substituierte Phenylaminogruppen, wie z.B. Methylamino-, Aethylamino-, Propylamino-, Butylamino-, Octylamino-, Cyclohexylamino-, Phenylamino-, (Chlor-, Brom-, Methyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Nitro-, Trifluormethyl-, Methoxycarbonyl- oder Aethoxycarbonyl-)phenylamino-, Dimethylphenylamino-, Naphthylamino-, 3-Pyridylamino-, 3-Tetramethylensulfon-amino-, Furfurylamino- oder Thiophenaminogruppen.

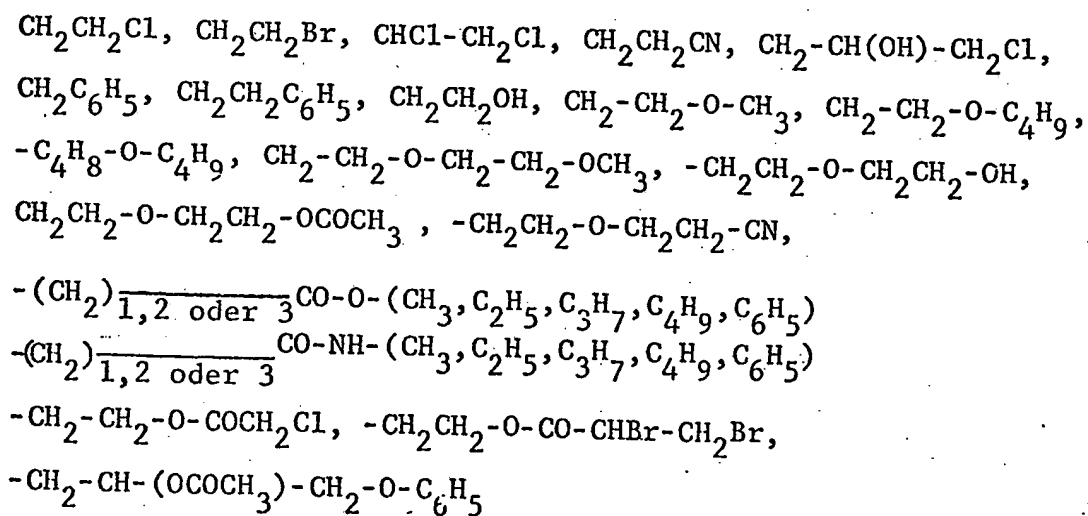
Die Gruppen R_1 , R_2 , R_{18} und R_{19} können Wasserstoff-
oder/
atome/niedere, d.h. 1 bis 4, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylgruppen, wie Methyl-, Aethyl-, n-Propyl- oder n-Butylgruppen sein, die durch ein oder zwei Sauerstoffatome unterbrochen und/oder in üblicher Weise substituiert sein können. Als Substituenten kommen in Frage: Halogenatome, vorzugsweise Fluor-, Chlor- oder Bromatome,

509827/0989

2460238

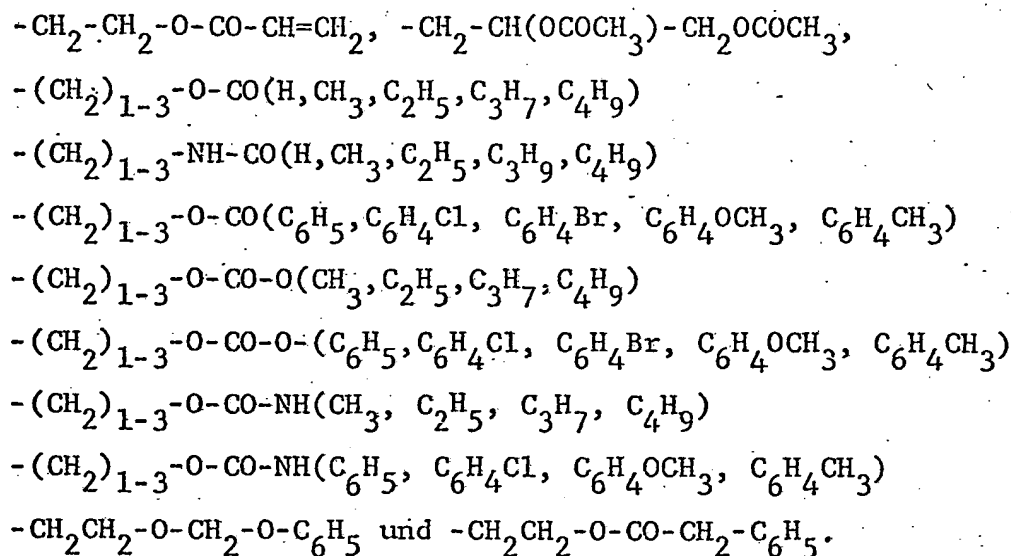
Phenyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylcarbonyloxy-, Niederalkylcarbonylamino, Benzoyloxy-, Benzoylamino- (wobei die Benzoylgruppen durch Chlor-, Brom-, Methyl-, Aethyl-, Methoxy- und Aethoxygruppen substituiert sein können), Cyan-, Hydroxy-, Phenoxy-, Phenylcarbonyl, Phenylsulfonyloxy-, Phenoxycarbonyl, Phenylthio (wobei die Phenylgruppen jeweils durch Chlor, Brom, Methyl, Aethyl, Methoxy-, Aethoxygruppen substituiert sein können), Niederalkylsulfonyl, Niederalkoxycarbonyloxy, Phenoxycarbonyloxy, und Phenylaminocarbonyloxy-, Aminocarbonyl-, Mono-niederalkylaminocarbonyl-, Di-niederalkylaminocarbonyl-, Niederalkylcarbonyl-, Succinimido-, Phthalimido-, Niederalkoxycarbonyl, Cinnamoyl-, Thiophencarbonyl-, Pyridincarbonyl-, Phenoxyalkylcarbonyloxy, Phenylaminoalkylcarbonyloxy-, (Niederalkoxy- oder Phenyloxy)carbonylalkylcarbonyl (oxy- oder amino)-Gruppen.

Geeignete Gruppen R_1 , R_2 , R_{18} und/oder R_{19} sind z.B. diejenigen der Formeln



509827/0989

2460238

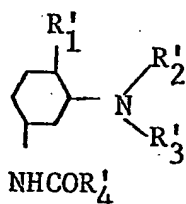


Der Rest Ac kann nicht nur die für $-\text{CO}-\text{R}_{15}$ und $-\text{CO}-\text{R}_{16}$ angegebenen Bedeutungen besitzen, er kann auch für eine Alkylsulphonyl oder Benzolsulfonylgruppen stehen, wie z.B. eine Methan-, Aethan-, Butan-, Propan-, Benzol-, p-Toluol-, p-Bromtoluol oder p-Nitrobenzolsulfonylgruppe.

Zur Herstellung der Azofarbstoffe verwendet man als Kupplungskomponenten beliebige von sauren, wasserlöslich machenden Gruppen freie Kupplungskomponenten, beispielsweise solche der Benzol- oder Naphthalinreihe oder aus der Reihe der heterocyclischen Kupplungskomponenten. Von den Kupplungskomponenten der Benzolreihe seien ausser den Phenolen, wie m- oder p-Kresol, Resorcin, 1-Hydroxy-3-cyanmethyl-benzol, insbesondere die Aminobenzole genannt, beispielsweise Anilin, 3-Methylanilin, 2-Methoxy-5-methylanilin, 3-Acetylamino-1-aminobenzol, N-Methylanilin, N-β-Hydroxyäthylanilin, N-β-Methoxyäthylanilin, N-β-Cyanäthylanilin, N-β-Chloräthylanilin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, N-Methyl-N-(benzyl- oder

509827/0989

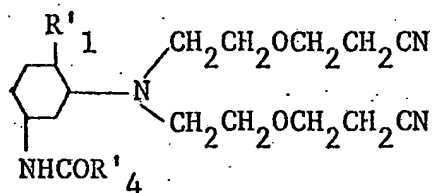
β -phenyläthyl)-anilin, N-n-Butyl-N- β -chloräthylanilin, N-(Methyl-, Äethyl-, Propyl- oder Butyl-) N- β -cyanäthylanilin, N-Methyl-N- β -hydroxyäthylanilin, N-Äethyl-N- β -chloräthylanilin, N-Methyl-N- β -acetoxyäthylanilin, N-Äethyl-N- β -methoxyäthylanilin, N- β -Cyanäthyl-N- β -chloräthylanilin, N-Cyanäthyl-N-(acetoxy- oder benzoyloxy-äthyl)anilin, N,N-Di- α -hydroxyäthylanilin, N,N-Di- β -acetoxyäthylanilin, N-Äethyl-N-2-hydroxy-3-chlorpropylanilin, N,N-Di- β -cyanäthylanilin, N,N-Di- β -cyanäthyl-3-methylanilin, N- β' -Cyanäthyl-N- β'' -hydroxyäthyl-3-chloranilin, N,N-Di- β -cyanäthyl-3-methoxyanilin, N,N-Dimethyl-3-acetyl-amino-anilin, N-Äethyl-N- β -cyanäthyl-3-acetyl-aminoanilin, N,N-Di- β -cyanäthyl-2-methoxy-5-acetyl-aminoanilin, N-Methyl-N-phenylacylanilin, N- β -Cyanäthyl-2-chloranilin, N,N-Diäthyl-3-trifluormethylanilin, N-Äethyl-N-phenylanilin, Diphenylamin, N-Methyldiphenylamin, N-Methyl-4-äthoxydiphenylamin oder N-Phenylmorpholin, ferner z.B. Amine der Formel



worin R_1' ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkoxygruppe, R_2' eine Cyanalkoxyalkylgruppe, R_3' ein Wasserstoffatom, eine Cyanalkoxyalkylgruppe oder eine Acyloxyalkylgruppe und R_4' ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxygruppe oder einen Benzolrest bedeutet,

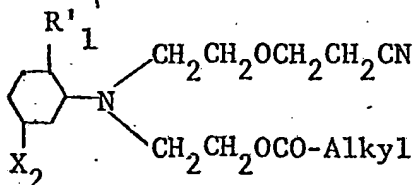
509827/0989

und insbesondere solche der Formel

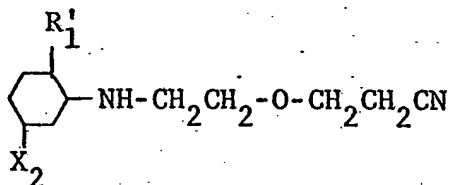


worin R'_1 und R'_4 die angegebene Bedeutung haben.

Ebenfalls besonders wertvolle Resultate werden mit Kupplungskomponenten der Formeln

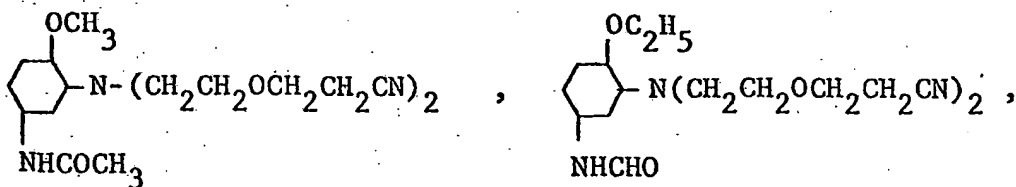


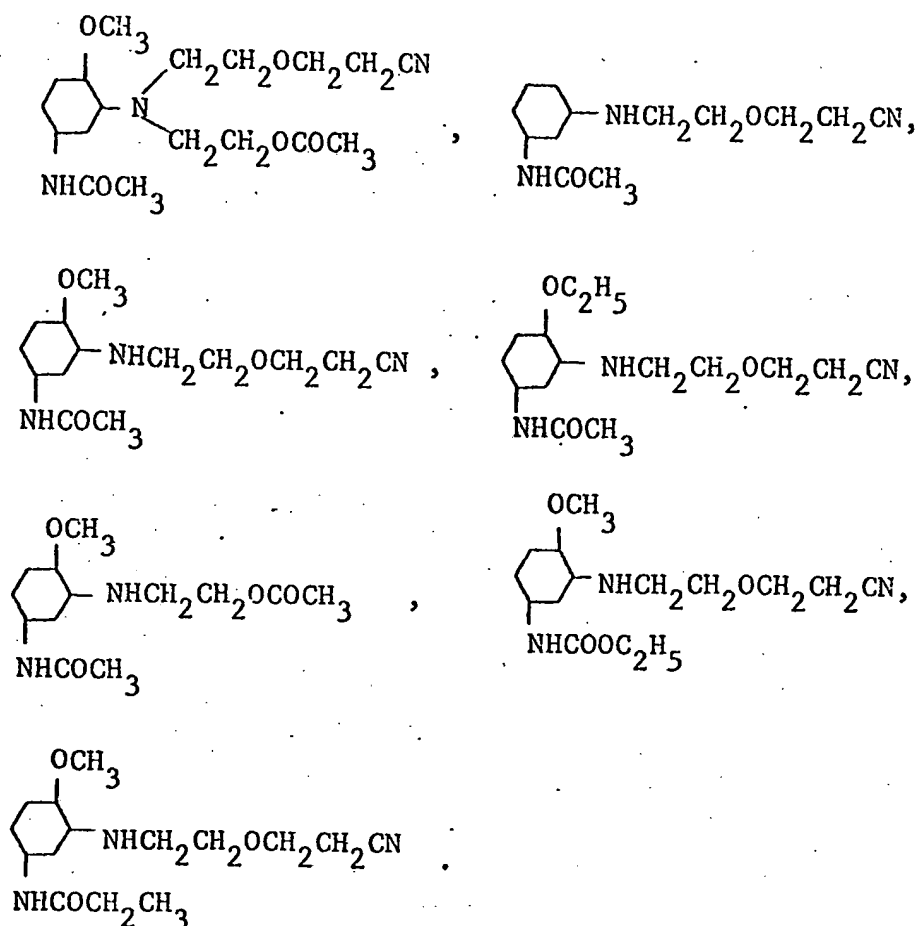
und



erhalten, worin R'_1 die angegebene Bedeutung hat und X_2 eine Acylaminogruppe bedeutet, und worin Alkyl beispielsweise eine Methyl-, Aethyl- oder Propylgruppe bedeutet.

Als solche Beispiele seien die folgenden Kupplungskomponenten aufgeführt.





Aus der Reihe der Kupplungskomponenten der Naphthalinreihe sei ausser den Naphtholen beispielsweise das 1- oder 2-Naphthylamin sowie das 2-Phenylaminonaphthalin, 1-Dimethylaminonaphthalin oder das 2-Aethylaminonaphthalin genannt. Aus der Reihe der heterocyclischen Kupplungskomponenten seien beispielsweise die Indole, wie 2-Methyl-indol, 2,5-Dimethylindol, 2,4-Dimethyl-7-methoxyindol, 2-Phenyl- oder 2-Methyl-5-äthoxyindol, N,8-Cyanäthyl-2-methyl-indol, 2-Methyl-5- oder -6-chlorindol, 1,2-Dimethylindol, 1-Methyl-2-phenylindol, 2-Methyl-5-nitroindol, 2-Methyl-5-cyanindol, 2-Methyl-7-chlorindol, 2-Methyl-

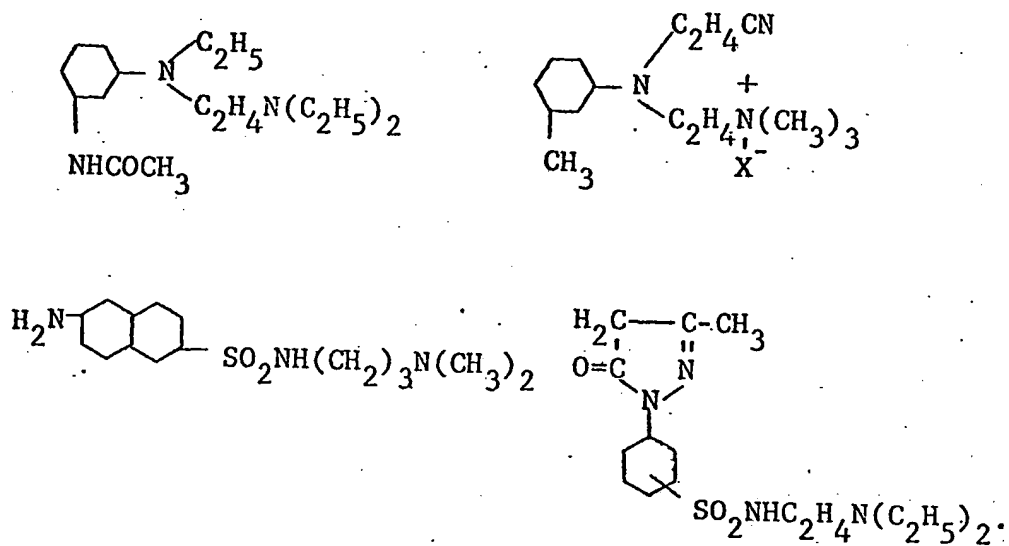
509827/0989

5-fluor- oder -5-bromindol, 2-Methyl-5,7-dichlorindol oder 2-Phenylindol, 1-Cyanäthyl-2,6-dimethylindol, Pyridine, wie 3-Cyan-2,6-dihydroxy-4-methyl-pyridin, ferner Pyrazole, wie z.B. das 1-Phenyl-5-amino-pyrazol oder 3-Methyl-pyrazolon-5 oder das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1,3-Dimethyl-pyrazolon-5, 1-Butyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Oxyäthyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-Cyanäthyl-3-methyl-pyrazolon-5, 1-(o-Chlorphenyl)-3-methyl-pyrazolon-5, 3-Carbomethoxy-pyrazolon-5, Chinoline, wie das 8-Hydroxychinolin, 1-Methyl-4-hydroxychinolon-2, N-Aethyl-3-oxy-7-methyl- oder N,ß-Cyanäthyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin oder Pyrimidine, wie Barbitursäure, sowie 1,3-Indandion, 1,8-Naphthindadion, Dimedon, Acetessigsäureanilin, m-Hydroxy-N,N-diäthylanilin, 3-Hydroxy-4'-methyldiphenylamin, Hydrochinon-monomethyläther, Acetylaceton, 5-Hydroxybenzthiazol und 1,2-Diphenyl-pyrazolin-3,5-dion.

Geeignete faserreaktive Kupplungskomponenten sind z.B. 2,4-Dichlor-6-[γ-(N,m-tolyl-N-äthylamino)propyl]-amino-1,3,5-triazin, N,N-Di(γ-chloro-β-hydroxypropyl)-m-toluidin, 3-Chlor-acetylamino-N,N-dihydroxyäthyl-anilin, 1-[3'-(β,p-Benzolsulfonyloxyäthylaminosulfonyl)phenyl]-3-methyl-5-pyrazolone und N,N-di(2,3-Epoxypropylaniline). Weitere faserreaktive Kupplungskomponenten finden sich auch im englischen Patent Nr. 901, 434, Spalte 2, Zeile 66 bis 125.

Als Kupplungskomponente kommen ferner auch solche in Betracht, die eine quaternisierbare oder quaternisierte

Gruppe tragen, wie z.B. das N-Methyl-N,2-dimethylaminoäthyl-anilin, N,2-(N'-Aethyl-N'-phenyl)-aminoäthylpyridiniumchlorid, ferner z.B. Verbindungen der Formeln



Ferner können als Kupplungskomponenten auch diazotierbare Amine, wie z.B. 1-Amino-3-methylbenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-methylbenzol, 1-Aminonaphthalin etc. verwendet werden, sodass Aminoazofarbstoffe entstehen, die ihrerseits diazotiert und mit den weiter oben erwähnten Kupplungskomponenten zu Dis- oder Polyazofarbstoffen vereinigt werden können.

Anstelle einer einheitlichen Diazokomponente kann man auch ein Gemisch zweier oder mehrerer der erfindungsgemässen Diazokomponenten und anstelle einer einheitlichen Kupplungskomponente ein Gemisch zweier oder mehrerer der erfindungsgemässen Kupplungskomponenten verwenden.

Die in den vorliegenden Farbstoffen verwendeten

Kupplungskomponenten lassen sich auch einteilen in Aniline, Phenole, Naphthole, und Verbindungen mit aktiver Methylen-
gruppe, die z.B. im Lehrbuch "The Aromatic Diazo Compounds"
von K.H. Saunders, London 1949, Seite 209 definiert sind.

Die Diazotierung der erwähnten Diazokomponenten kann
z.B. mit Hilfe von konzentrierter Phosphorsäure und Natrium-
nitrit oder z.B. mit einer Lösung von Nitroxylschwefelsäure
in konzentrierter Schwefelsäure erfolgen.

Die Kupplung kann ebenfalls in an sich bekannter
Weise, z.B. in neutralem bis saurem Milieu, gegebenenfalls
in Gegenwart von Natriumacetat oder ähnlichen, die Kupplungs-
geschwindigkeit beeinflussenden Puffersubstanzen oder Kataly-
satoren, wie z.B. Dimethylformamid, Pyridin, resp. dessen
Salzen, vorgenommen werden.

Die Kupplung erfolgt mit Vorteil auch unter Vereini-
gung der Komponenten in einer Mischdüse. Darunter ist eine
Vorrichtung zu verstehen, bei welcher die zu vermischenden
Flüssigkeiten auf verhältnismässig kleinem Raume miteinander
vereinigt werden, wobei mindestens die eine Flüssigkeit, vor-
zugsweise unter erhöhtem Druck, durch eine Düse geführt wird.
Die Mischdüse kann beispielsweise nach dem Prinzip der Wasser-
strahlpumpe konstruiert sein und arbeiten, wobei die Zufüh-
rung der einen Flüssigkeit in der Mischdüse der Wasserzufuhr
in der Wasserstrahlpumpe und die Zufuhr der anderen Flüssig-
keit in die Mischdüse der Verbindung in dem zu evakuierenden

Gefäß der Wasserstrahlpumpe entspricht, wobei diese letztere Flüssigkeitszufuhr gleichfalls unter erhöhtem Druck erfolgen kann.

Wegen des Stickstoffatoms im Thiadiazolring und auch wenn der Rest A ein quaternisierbares Stickstoffatom enthält, wie z.B. eine Pyridingruppe, können die Farbstoffe quaternisiert werden, was vorzugsweise als letzte Stufe erfolgt.

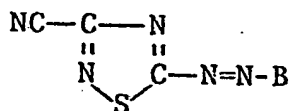
Die Quaternisierung erfolgt durch Behandlung mit Estern starker Mineralsäuren oder organischer Sulfonsäuren, wie z.B. Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Alkylhalogeniden, wie Methylchlorid, -bromid oder -iodid, Aralkylhalogeniden, wie Benzylchlorid, Estern von niedrigmolekularen Alkansulfonsäuren, wie z.B. dem Methylester von Methan-, Aethan- oder Butansulfonsäure und den Alkylestern von (4-Methyl-, 4-Chlor- oder 3- oder 4-Nitro)-benzolsulfonsäure, die als Anionen Halogen-, Schwefelsäurehalbester-, Alkan- oder Benzolsulfonsäureanionen bilden, vorzugsweise unter Erwärmen in indifferenten organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, o-Dichlorbenzol und Nitrobenzol. Es können jedoch auch Lösungsmittel, wie Essigsäureanhydrid, Dimethylformamid, Acetonitril oder Dimethylsulfoxyd verwendet werden. Die quaternisierten Farbstoffe enthalten als Anion Y^- vorzugsweise den Rest einer starken Säure, wie der Schwefelsäure oder deren Halbester, oder ein Halogenidion, doch können sie auch als Doppelsalze, z.B. mit Zinkchlorid, oder als freie Basen ver-

wendet werden.

Die neuen wasserunlöslichen Farbstoffe, ihre Gemische untereinander und ihre Gemische mit anderen Azofarbstoffen eignen sich ausgezeichnet zum Färben und Bedrucken von Leder, Wolle, Seide und vor allem synthetischen Fasern, wie beispielsweise Acryl- oder Acrylnitrilfasern, aus Polyacrylnitril oder aus Mischpolymeren aus Acrylnitril und anderen Vinylverbindungen, wie Acrylestern, Acrylamiden, Vinylpyridin, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid, oder aus Mischpolymeren aus Dicyanäthylen und Vinylacetat, sowie aus Acrylnitril-Blockmischpolymeren, Fasern aus Polyurethanen, Polypropylenfasern, insbesondere aus mit Metallen, vor allem mit Nickel modifizierten Polypropylenfasern, wie Cellulosetri- und 2 1/2-acetat und insbesondere Fasern aus Polyamiden, wie Nylon-6, Nylon-6,6 oder Nylon 12 und aus aromatischen Polyester, wie solche aus Terephthalsäure und Äthylenglykol oder 1,4-Dimethylcyclohexan, und Mischpolymeren aus Terephthal- und Isophthalsäure und Äthylenglykol. Die Farbstoffe gehören zur Klasse der Dispersionsfarbstoffe.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Färben oder Bedrucken von Textilmaterial auf Basis von synthetischen Fasern, insbesondere von Polyesterfasern und mit Metallverbindungen modifizierten Polypropylenfasern oder, wenn die Farbstoffe quaternisiert sind, von Acrylfasern, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man von wasserlöslichmachenden Gruppen freie Farbstoffe

der Formel



worin B für den Rest einer von sauren wasserlöslichmachenden Gruppen freien Kupplungskomponenten steht, verwendet.

Zum Färben in wässrigen Flotten verwendet man die wasserunlöslichen Farbstoffe zweckmässig in feinverteilter Form und färbt unter Zusatz von Dispergiermitteln, wie Sulfit-cellulöseablauge oder synthetischen Waschmitteln, oder einer Kombination verschiedener Netz- und Dispergiermittel. In der Regel ist es zweckmässig, die zu verwendenden Farbstoffe vor dem Färben in ein Färbepreparat überzuführen, das ein Dispergiermittel und feinverteilten Farbstoff in solcher Form enthält, dass beim Verdünnen der Farbstoffpräparate mit Wasser eine feine Dispersion entsteht. Solche Farbstoffpräparate können in bekannter Weise, z.B. durch Vermahlen des Farbstoffes in trockener oder nasser Form mit oder ohne Zusatz von Dispergiermitteln beim Mahlvorgang erhalten werden.

Zur Erreichung starker Färbungen auf Polyäthylen-terephthalatfasern erweist es sich als zweckmässig, dem Färbepreparat ein Quellmittel zuzugeben, oder aber den Färbeprozess unter Druck bei Temperaturen über 100°C, beispielsweise bei 130°C, durchzuführen. Als Quellmittel eignen sich aromatische Carbonsäuren, beispielsweise Salicylsäure, Phenole, wie beispielsweise o- oder p-Oxydiphenyl, aromatische Halogenver-

bindungen, wie o-Dichlorbenzol oder Diphenyl.

Zur Thermofixierung des Farbstoffes wird das foulardierte Polyestergewebe, zweckmässig nach vorheriger Trocknung, z.B. in einem warmen Luftstrom, auf Temperaturen von über 100°C, beispielsweise zwischen 180 bis 210°C, erhitzt.

Die gemäss vorliegendem Verfahren erhaltenen Färbungen können einer Nachbehandlung unterworfen werden, beispielsweise durch Erhitzen mit einer wässrigen Lösung eines ionenfreien Waschmittels.

Anstatt durch Imprägnieren können gemäss vorliegendem Verfahren die angegebenen Farbstoffe auch durch Bedrucken aufgebracht werden. Zu diesem Zweck verwendet man z.B. eine Druckfarbe, die neben den in der Druckerei üblichen Hilfsmitteln, wie Netz- und Verdickungsmitteln, den feindispersierten Farbstoff enthält.

Nach dem vorliegenden Verfahren erhält man kräftige Färbungen und Drucke von guten Echtheiten. Gleichfalls gute Echtheiten erzielt man bei Verwendung der Farbstoffe im Transferdruckverfahren, bei welchem die Farbstoffe von einem provisorischen Träger, z.B. Papier, durch Sublimation auf das textile Substrat aufgebracht werden, oder bei der Applikation aus Lösungsmitteln, bei welcher der Farbstoff aus einem Lösungs-

mittel, in welchem er gelöst oder als feine Dispersion vorliegt, auf den zu färbenden Textilartikel eingebracht wird. Als Lösungsmittel kommen z.B. Petroleumfraktionen und vor allem chlorierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Perchloräthylen) in Frage, die allein oder als Dispersion zusammen mit Wasser verwendet werden können.

Man kann die neuen wasserunlöslichen Farbstoffe auch zur Spinnfärbung von Polyamiden, Polyestern und Polyolefinen verwenden. Das zu färbende Polymere wird zweckmässig in Form von Pulvern, Körnern oder Schnitzeln, als fertige Spinnlösung oder im geschmolzenen Zustand mit dem Farbstoff gemischt, welcher im trockenen Zustand oder in Form einer Dispersion oder Lösung in einem gegebenenfalls flüchtigen Lösungsmittel eingebracht wird. Nach homogener Verteilung

des Farbstoffes in der Lösung oder Schmelze des Polymeren wird das Gemisch in bekannter Weise durch Giessen, Verpressen oder Extrudieren zu Fasern, Garnen, Monofäden, Filmen etc. verarbeitet.

Besonders geeignet sind die neuen Farbstoffe auch zum Färben von metallmodifizierten Polyolefinfasern, insbesondere nickelmodifizierten Polypropylenfasern, vor allem, wenn die Kupplungskomponente in o-Stellung zur Azogruppe eine Hydroxylgruppe trägt.

Die verfahrensgemäss erhaltenen quaternisierten Farbstoffe enthalten als Anion vorzugsweise den Rest einer starken Säure, beispielsweise der Schwefelsäure, oder deren Halbester, oder einer Arylsulfonsäure oder ein Halogenion. Die erwähnten, verfahrensgemäss in das Farbstoffmolekül eingeführten Anionen können auch durch Anionen anderer anorganischer Säuren, beispielsweise der Phosphorsäure, der Schwefelsäure, oder organischer Säuren, wie z.B. der Ameisensäure, der Milchsäure oder der Weinsäure ersetzt werden; in gewissen Fällen können auch die freien Basen verwendet werden. Die Farbstoffsalze können auch in Form von Doppelsalzen, beispielsweise mit Halogeniden der Elemente der zweiten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere Zink- oder Cadmiumchlorid, verwendet werden.

Die erfindungsgemäss erhaltenen quaternisierten Farbstoffe bzw. Farbstoffsalze eignen sich zum Färben und

- 29 -
30

Bedrucken der verschiedensten vollsynthetischen Fasern, wie z.B. von Polyvinylchloridfasern, Polyamidfasern, Polyurethanfasern, basisch modifizierten Polypropylenfasern, basisch modifizierten Polyesterfasern, insbesondere aber von Polyacrylnitrilfasern.

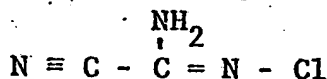
Die quaternisierten, wasserlöslichen Farbstoffe sind im allgemeinen wenig elektrolyt-empfindlich und zeigen z.T. eine ausgesprochene gute Löslichkeit in Wasser oder polaren Lösungsmitteln. Die Färbung mit den quaternisierten; wasserlöslichen Farbstoffen geschieht im allgemeinen in wässrigem, neutralem oder saurem Medium, bei Siedetemperatur unter Atmosphärendruck oder in geschlossenem Gefäß unter erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Die handelsüblichen Egalisiermittel können verwendet werden.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten die Teile, sofern nichts anderes angegeben wird, Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozente, und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

509827/0989

Herstellung der Diazokomponenten

a) 49,2 Teile (0,4 Mol) N-Chlor-cyanformimidsäurechlorid werden in 600 Volumenteilen abs. Aether gelöst und auf -30° gekühlt. Innert 2 Std. werden 15,3 Teile (0,9 Mol) Ammoniak bei -30° bis -20° eingeleitet. Nach 30 Minuten wird das entstandene Ammoniumchlorid abgenutscht und das Filtrat bei Raumtemperatur eingedampft. Es werden 28,2 Teile (68 %) N-Chlorcyanformamidin der Formel



erhalten. Das Produkt wird roh weiterverarbeitet. Eine aus Wasser umkristallisierte Probe mit Schmelzpunkt 110° ergab folgende Analyse:

berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClN}_3$:

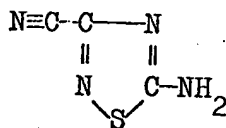
C 23,21% H 1,95% Cl 34,24% N 40,60%

gefunden:

C 23,07% H 1,96% Cl 34,10% N 40,62%

b) 28,9 Teile (0,28 Mol) N-Chlor-cyanformamidin werden in 140 Volumenteilen Methanol gelöst und zu einer Lösung von 28,6 Teilen (0,29 Mol) Kaliumrhodanid in 345 Volumenteilen Methanol bei $0-5^{\circ}$ zugetropft. Die Lösung wird noch 30 Minuten bei $0-5^{\circ}$ gerührt, worauf das gebildete Kaliumchlorid abgenutscht wird. Das Filtrat wird im Vakuum bei Raumtemperatur bis zu einem kleinen Volumen eingedampft. Das ausgefallene Produkt wird genutscht und mit wenig Wasser ge-

waschen. Es entspricht der Formel



Eine aus Wasser umkristallisierte Probe (Schmelzpunkt 148 bis 150°) ergab folgende Analyse:

C 28,57% H 1,60% N 44,42% S 25,42%

C 28,40% H 1,74% N 44,27% S 25,05% .

c) 11,8 Teile (0,06 Mol) N-Chlor-trichloracetamidin werden in 35 Volumenteilen 50%igem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wird bei 0 bis 5° eine Lösung von 6,5 Teilen (0,066 Mol) Kaliumrhodanid zugetropft. Nach einer Stunde Stehenlassen bei 0 bis 5° bildet sich ein Niederschlag, welcher nach 4 Stunden genutscht und aus wässerigem Alkohol unter Zugabe von Aktivkohle umkristallisiert wird. Es werden 8,4 Teile 3-Trichlormethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazol isoliert. Schmelzpunkt 192 bis 194° (Zersetzung).

Analyse für $C_3H_5Cl_3N_3S$:

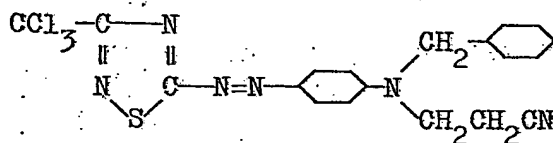
berechnet	C	16,5%	H	0,9%	Cl	48,7%
			N	19,2%	S	14,7%

gefunden C 16,72% H 1,0% Cl 48,5%
N 19,3% S 14,8% .

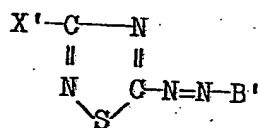
Auf analoge Weise lassen sich auch die Diazo-komponenten herstellen, in denen $X = CBr_3$, $(CN)_2CCl$ oder $CN-CCl_2$ ist, wobei sich X auf die in der Einleitung zuerst genannte Formel bezieht.

Beispiel 1

2,8 Teile konzentrierte Schwefelsäure und 3 Teile Nitrosylschwefelsäure (enthaltend ca. 12,6% N_2O_3) werden unter Kühlung vermischt und mit 10 Teilen Propionsäure/Eisessig 3:17 verdünnt. 2,18 Teile (0,01 Mol) 3-Trichlor-methyl-5-amino-1,2,4-thiadiazol werden bei 0 bis 5° in diese Lösung eingetragen, gefolgt von 10 Teilen Propionsäure/Eisessig 3:17. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 0 bis 5° gerührt und dann zur klaren Lösung eine Lösung von 2,5 Teilen (0,01 Mol) N-Benzyl-N-cyanäthylanilin in 70 Volumenteilen Methanol zugetropft. Das Gemisch wurde 2 Stunden bei 0 bis 5°, dann 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann in Eiswasser gegossen und genutscht. Das Produkt wurde säurefrei gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Der Farbstoff entspricht der Formel



und färbt Polyesterfasern in gelbstichig roten Tönen.
Durch Ersatz äquivalenter Mengen Diazo- bzw. Kupplungs-
komponenten in Beispiel 1 kommt man zu den in der folgenden
Tabelle aufgeführten Farbstoffen:



	X'	B'	Farbton auf Polyesterfasern
1	CN	N-Benzyl-N-cyanäthylanilin	rot
2	CN	N-Benzyl-N-äthylanilin	blaustichig rot
3	CN	N-Aethyl-N-phenylaminocarbonyl-oxyäthyl-m-toluidin	"
4	CCl ₃	"	"
5	CN	N-Aethyl-N-β-cyanäthylanilin	"
6	CN	N,N-Di-β-Cyanäthyl-m-toluidin	"
7	CN	N-Aethyl-N-(2'-carboxyäthyl)-m-toluidin	"
8	CN	N,N-Di-β-Hydroxyäthyl-m-chloranilin	violett
9	CN	N-β-Benzoyloxyäthyl-N-β-cyanäthylanilin	"
10	CN	N-β-Cyanäthyl-N-β-(2'-methyl-5'-pyridyl)-äthyl-m-anisidin	"
11	CN	N-Acetylmethyl-N-β-phenoxyäthylanilin	rot
12	CN	N-β-Cyanäthyl-N-β-phenylcarbonyl-äthyl-m-toluidin	blaustichig rot

	X'	B'	Farbton auf Polyesterfasern
13	CN	N- β -Cyanäthyl-N- β -phenacetyl-anilin	blaustichig rot
14	CN	N- β -Cyanäthyl-N- β -n-butyl-aminocarbonyloxyäthylanilin	"
15	CN	N- β -Aethoxycarbonyläthyl-N- β -phenoxycarbonyloxyäthylanilin	"
16	CN	N- β -Cyanäthyl-N- β -methoxyäthyl-3-benzoylaminoanilin	violett
17	CN	N- β -Aminocarbonyl-N-n-butyl-m-toluidin	rotstichig blau
18	CN	N- β -Cyanäthyl-N- γ -phenylamino-carbonyloxypropylanilin	rot
19	CN	3-N- β -Cyanäthylaminodiphenyl-äther	rot
20	CN	N- β - γ -Dihydroxypropyldiphenyl-amin	blau
21	CN	N- β -Phenyl- β -hydroxyäthyl-N-äthylanilin	blau
22	CN	N- γ -Nicotinyloxypropyl-N- β -cyanäthyl-3-trifluormethyl-anilin	blaustichig rot
23	CN	3-N- β -Cyanäthylaminodiphenyl	"
24	CN	1-(2',5'-Dichlorphenyl)-3-methyl-5-pyrazolon	orange
25	CN	1- β -Hydroxyäthyl-3-methyl-5-aminopyrazol	"
26	CN	2-Methylindol	gelbrot
27	CCl ₃	N-Aethyl-N- β -cyanäthylanilin	blaustichig rot

	X'	B'	Farbton auf Polyesterfasern
28	CCl ₃	N-Aethyl-N-β-phthalimidoäthyl-m-toluidin	violett
29	CCl ₃	3-Aethansulfonamidoanilin	blaustichig rot
30	CCl ₃	N-Aethyl-N-β-phenoxy-carbonyl-äthylanilin	"
31	CCl ₃	N-β-Cyanäthyl-N-β-phenacethyl-anilin	"
32	CCl ₃	3-Acetylaminodiphenylamin	rotstichig blau
33	CCl ₃	N-β-Cyanäthyl-N-β-n-butyl-aminocarbonyloxyäthylanilin	blaustichig rot
34	CCl ₃	N-β-Aminocarbonyl-N-n-butyl-m-toluidin	rotstichig blau
35	CCl ₃	N-β-Phenylsulfonylaminoäthyl-N-propylanilin	violett
36	CCl ₃	3-N-β-Cyanäthylaminodiphenyl-äther	rot
37	CCl ₃	N-β-Acetyl-aminoäthyl-N-iso-propylanilin	rotstichig blau
38	CCl ₃	N-β-Phenylacetoxyläthyl-N-β-cyanäthylanilin	blaustichig rot
39	CCl ₃	1-β-Hydroxyläthyl-3-methyl-5-aminopyrazol	orange
40	CCl ₃	2-Methylindol	gelbrot

Carrier-Färbung

100 Teile Polyäthylenterephthalat-Fasermaterial werden in einem Bade, das auf 1000 Teile Wasser 1 bis 2 Teile Natriumsalz der N-Benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoldisulfonsäure und 1 Teil konz. wässrige Ammoniaklösung enthält, während einer halben Stunde vorgereinigt. Anschliessend wird das Material in einem Färbebad, das in 3000 Teilen Wasser 9 Teile Diammonphosphat und 1,5 Teile des Natriumsalzes der N-Benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoldisulfonsäure enthält, 15 Minuten bei 50° behandelt. Dann werden allmählich 9 Teile Natrium-o-phenylphenolat gelöst, zugesetzt und anschliessend durch Bewegen des Textilmaterials während 15 Minuten bei 50 bis 55° das Aufziehen des in Freiheit gesetzten o-Phenylphenols bewirkt. Dann wird das nach Beispiel 2, Absatz 1 erhaltene Farbstoffpräparat zugegeben. Man bringt nun das Bad innerhalb 1/2 bis 3/4 Stunden zum Kochen und färbt 1 bis 1 1/2 Stunden möglichst nahe bei Kochtemperatur. Anschliessend wird gut gespült und gegebenenfalls mit einer Lösung, die auf 1000 Teile Wasser 1 Teil Natriumsalz der N-Benzyl- μ -heptadecylbenzimidazol-disulfonsäure enthält, während einer 1/2 Stunde bei 60 bis 80° gewaschen. Man erhält eine gebstichig rote Färbung von vorzüglicher Sublimier- und Lichechtheit.

Hochtemperaturfärbung

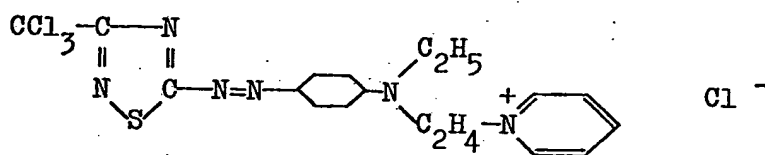
1 Teil des gemäss Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffes wird mit 2 Teilen einer 50%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Dinaphthylmethandisulfonsäure nass vermahlen und getrocknet.

Dieses Farbstoffpräparat wird mit 40 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung des Natriumsalzes der N-Benzyl- μ -heptadecyl-benzimidazoldisulfonsäure verrührt und 4 Teile einer 40%igen Essigsäurelösung zugegeben. Durch Verdünnen mit Wasser wird daraus ein Färbebad von 4000 Teilen bereitet.

In dieses Bad geht bei 50° mit 100 Teilen eines gereinigten Polyesterfaserstoffes ein, steigert die Temperatur innert einer halben Stunde auf 120 bis 130° und färbt eine Stunde in geschlossenem Gefäss bei dieser Temperatur. Anschliessend wird gut gespült. Man erhält eine kräftige gelbstichige rote Färbung von vorzüglicher Licht- und Sublimierechtheit.

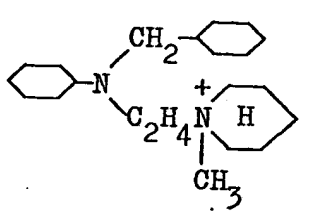
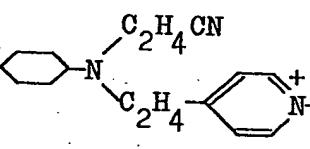
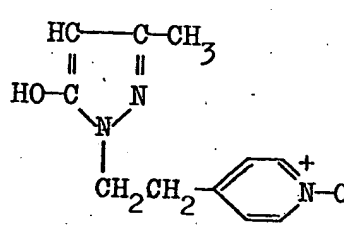
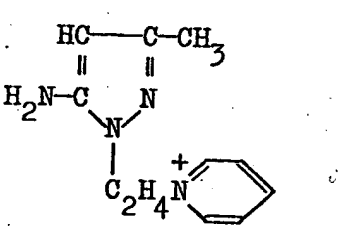
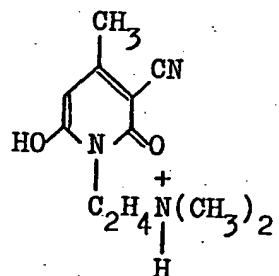
Beispiel 2

2,18 Teile 3-Trichlormethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazol werden wie im Beispiel 1. diazotiert. Die Diazolösung wird zu einer Lösung von 2,63 Teilen 2'-(N'-Äthyl-anilino)-N-Äthyl-pyridiniumchlorid in 50 Teilen Wasser bei 0 bis 5° zugegeben. Das Gemisch wird während ca. einer Stunde weitergerührt und mit Natriumacetatlösung kongoneutral gestellt. Nach beendeter Kupplung wird das Reaktionsgemisch in einem Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wird in Wasser heiss gelöst und klärfiltrierte. Das Filtrat wird ausgesalzen. Der ausgefallene Farbstoff wird abfiltriert, mit 10%iger Natriumchloridlösung gewaschen und getrocknet. Der erhaltene Farbstoff der Formel



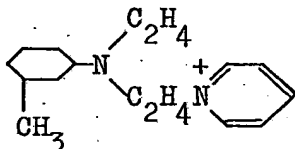
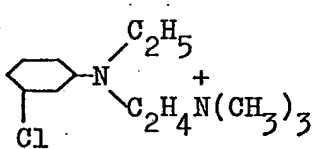
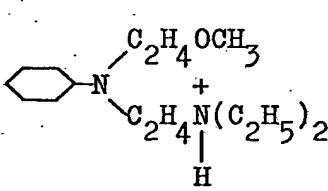
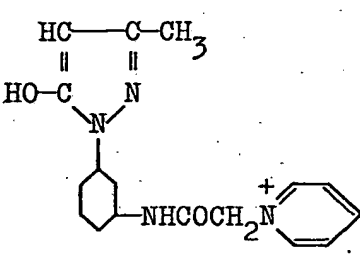
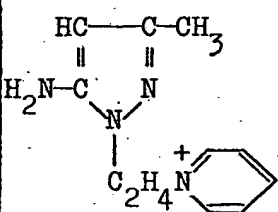
färbt Polyacrylnitrilfasern in blaustichig roten Tönen von vorzüglichen Echtheiten.

Auf analoge Weise erhält man Farbstoffe, welche Acrylfasern in der in Spalte II angegebenen Nuance färben, wenn man diazotiertes 3-Trichlormethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazol mit den in Spalte I angegebenen Kupplungskomponenten koppelt.

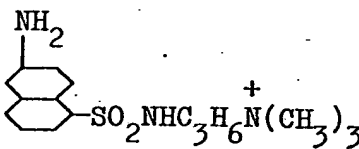
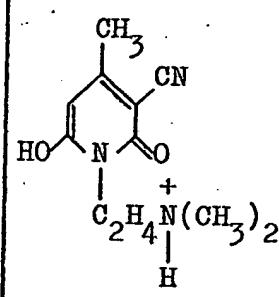
	I	II
1	 CH_3SO_4^-	rot
2	 CH_3SO_4^-	blaustichig rot
3	 J^-	rotgelb
4	 CH_3SO_3^-	orange
5	 $1/2 \text{SO}_4^-$	rotgelb

- 40 - 41

Auf analoge Weise erhält man Farbstoffe, welche Acrylfasern in der in Spalte II angegebenen Nuance färben, wenn man diazotiertes 3-Cyan-5-amino-1,2,4-thiadiazol mit den in Spalte I angegebenen Kupplungskomponenten kuppelt.

	I		II
1		Cl^-	violett
2		Br^-	violett
3		CH_3CO_2^-	blaustichig rot
4		Cl^-	rotgelb
5		CH_3SO_3^-	orange

- 42 -

	I	II
6	 CH_3SO_4^-	blaustichig rot
7	 $1/2 \text{SO}_4^-$	rotgelb

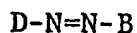
Färbevorschrift (Polyacrylnitril)

1 Teil, des gemäss Beispiel 2 erhaltenen Farbstoffes wird in 5000 Teilen Wasser unter Zusatz von 2 Teilen 40%iger Essigsäure gelöst. In dieses Färbebad geht man bei 60° mit 100 Teilen abgetrocknetem Garn aus Polyacrylnitrilstapelfasern ein, erhöht die Temperatur innert einer halben Stunde auf 100° und färbt eine Stunde bei Kochtemperatur. Dann wird die Färbung gut gespült und getrocknet. Man erhält eine blaustichig rote Färbung mit sehr guter Licht-, Sublimier- und Waschechtheit.

Patentansprüche

1. Von sulfonsauren Gruppen freie Farbstoffe der Mono- oder Disazoreihe, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbstoffe mindestens eine gegebenenfalls quaternisierte 1,2,4-Thiadiazolyl-5-azogruppe enthalten, welche in 3-Stellung ein Cyan-, Dichlor-cyan-methyl-, Chlor-dicyan-methyl-, Trifluormethyl-, Tribrommethyl- oder Trichlormethylgruppe tragen.

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1 bis 2, gekennzeichnet durch die Formel



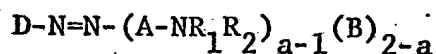
worin D ein 1,2,4-Thiadiazol- oder -thiadiazoliumrest ist, welcher in 3-Stellung einen Trifluormethyl-, Tribrommethyl-, Cyan-dichlormethyl-, Dicyan-chlor-methyl-, Cyan- oder Trichlormethylrest trägt, und B der Rest einer Kupplungskomponente ist, welche direkt oder über einen Azophenylene rest gebunden ist.

3. Farbstoffe gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest der Kupplungskomponente B ein Rest eines Phenols oder Naphthols, eines Pyrazolons, eines Pyridins, eines eines Indols/ Aminopyrazols, einer enolisierbaren Ketoverbindung, oder einer Kupplungskomponente der Anilin- oder Aminonaphthalinreihe ist.

4. Farbstoffe gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest B der Anilinreihe oder der Aminonaphthalinreihe angehört.

5. Farbstoffe gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest der Kupplungskomponente B ein Heterocyclus, vorzugsweise ein stickstoffhaltiger Heterocyclus ist.

6. Farbstoffe gemäss Anspruch 3, gekennzeichnet durch die Formel



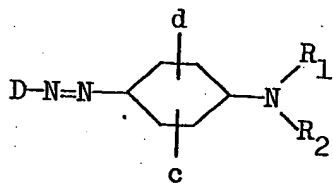
worin D das gleiche wie in Anspruch 1 ist, A ein Arylenrest, ist, $a = 1$ oder 2 ist, R_1 und R_2 je eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe sind, und B ein Rest einer Kupplungskomponente ist, welche ein Phenol, Naphthol, Amino-Indol/naphthalin, Pyrazolon, Aminopyrazol/oder Pyridin darstellt.

7. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass D ein 3-(Cyan- oder Trichlormethyl)-1,2,4,-thiadiazol- oder-thiadiazoliumrest ist.

8. Farbstoffe gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass D ein 3-Cyan-1,2,4-thiadiazolrest ist.

9. Farbstoffe gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass D ein 3-Trichlormethyl-1,2,4-thiadiazolrest ist.

10. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel

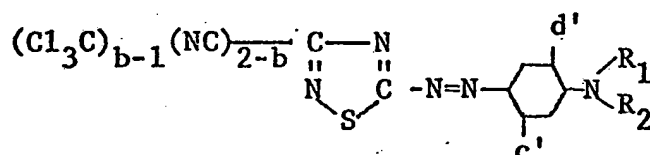


worin D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet, d ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine niedrigmolekulare Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, eine Aryl-,

- 46 - 47

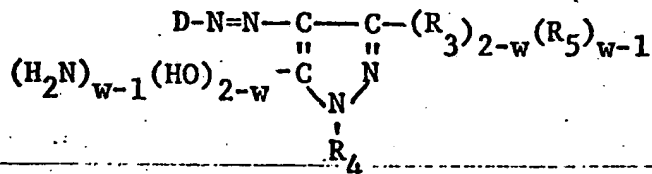
Aryloxy-, Arylmercapto-, Cycloalkyl-, Cycloalkylmethyl- oder Arylniederalkylgruppe, oder ein Niedermolekularer Alkoxycarbonylrest ist, C ein Wasserstoff- oder Halogenatom eine niedrigmolekulare Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxyalkoxy-, oder Alkylmercaptogruppe, eine Aryl-, Aryloxy-, Arylmercapto-, Cycloalkyl-, Cycloalkylmethyl- oder Arylniederalkylgruppe, eine Trifluormethylgruppe oder Acylaminorest ist und R_1 und R_2 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste sind.

11. Farbstoffe gemäss Anspruch 10, gekennzeichnet durch die Formel



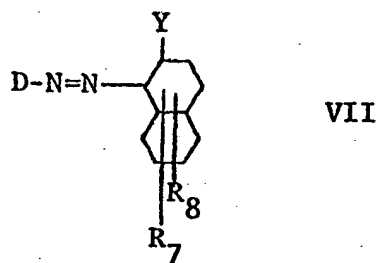
worin R_1 und R_2 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkylgruppensind, $b=1$ oder 2 ist, c' und d' Wasserstoff- oder Chloratome, Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Phenylthio; oder Phenylmercaptoreste sind und c' zusätzlich ein Bromatom, eine Trifluormethylgruppe oder eine gegebenenfalls am Stickstoffatom alkylierte Acylaminogruppe bedeuten kann.

12. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



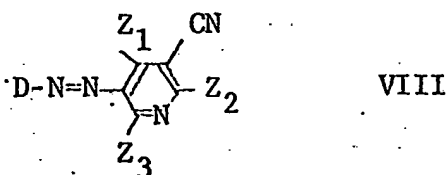
worin R_3 eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine Phenylgruppe, eine Nieder-Alkoxycarbonylgruppe oder eine gegebenenfalls niederalkylierte Aminocarbonylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyclische Gruppe darstellt und vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe oder ein Sulfolanylrest ist, R_5 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Cyano-, Niederalkoxycarbonyl-, Carbamoyl-, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-, Phenoxy- oder Phenylgruppe ist, und $w=1$ oder 2 ist.

13. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



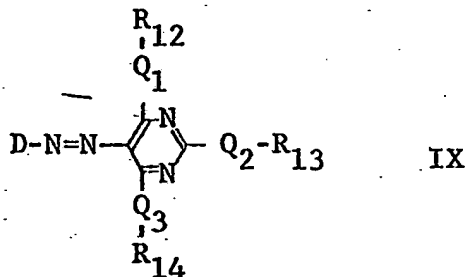
worin $Y=OH$ oder NHR_6 ist, D das gleiche wie oben bedeutet, R_6 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl- oder Phenylalkylgruppe und R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff- oder Halogenatome, Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Nitro-, Sulfonylamido, N-Niederalkylsulfonamido- oder N,N-Di-niederalkyl-sulfonylamidogruppen sind..

14. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



worin zwei Reste Z Gruppen der Formel $-NR_9R_{10}$ bedeuten und ein Rest Z eine Gruppe der Formeln $-NR_9R_{10}$, $-OR_{11}$ oder $-S-R_{11}$ bedeutet, wobei R_9 , R_{10} und R_{11} je Wasserstoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder einen aliphatischen Rest bedeuten und R_9 und R_{10} einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste $-NR_9R_{10}$ gleich oder verschieden voneinander sein können, und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeuten.

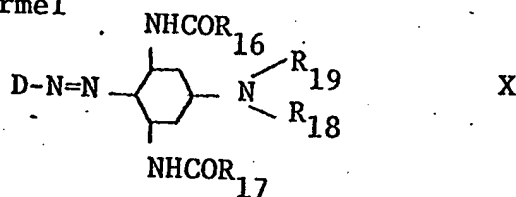
15. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



worin Q_1 eine $-N-$ Brücke und die anderen R_{15}

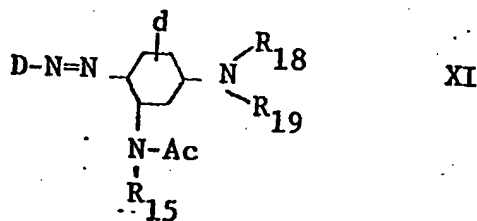
Q unabhängig voneinander ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die $-N(R_{15})-$ Brücke bedeuten, wobei R_{15} Niederalkyl oder vorzugsweise ein Wasserstoffatom ist, und R_{12} , R_{13} und R_{14} gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome sind, und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

16. Farbstoffe gemäss Anspruch 15, gekennzeichnet durch die Formel



worin R_{16} und R_{17} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino- oder Arylaminorest oder ein (Alkylloxy- oder Aryloxy)carbonylrest oder (Alkylloxy- oder Aryloxy)carbonylalkylrest oder ein (Aryloxy-, Arylthio- oder Arylamino)alkylrest oder ein Styrylrest oder Aralkyl-, Thiophenyl- oder Pyridylrest sind, und R_{18} und R_{19} gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste sind, und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

17. Farbstoffe gemäss Anspruch 11, gekennzeichnet durch die Formel

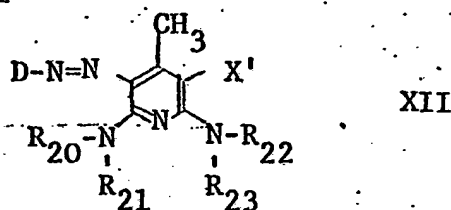


worin Ac der Acylrest einer niederen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Kohlensäurehalbesters, Carbonsäure oder Sulfonsäure oder ein Rest der Formel $-\text{CO}-\text{NH}_2$ ist, d ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylthio-, Phenyl, Phenyloxy,

Phenylthio, Niederalkyloxycarbonyl oder Niederalkylamino-carbonylgruppe ist, D das gleiche wie in Anspruch 1 und

R_{15} , R_{18} und R_{19} das gleiche wie in Anspruch 14 bedeuten.

18. Farbstoffe gemäss Anspruch 6, gekennzeichnet durch die Formel



worin X Cyan oder Carbonsäureamid,

R_{20} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls

durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkyl-amino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes

Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Aethyl,

β -Hydroxyäthyl, Methoxy oder Aethoxy substituiertes Phenyl,

Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder -N-Pyrrolidonyl-alkyl mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkylrest,

R_{21} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls

durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkyl-amino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl,

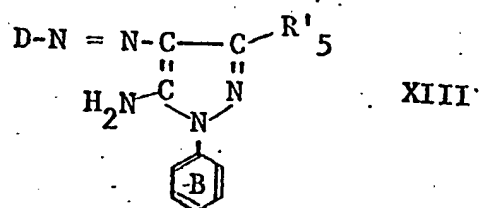
R_{20} und R_{21} zusammen mit dem Stickstoff den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins bedeuten, wobei unabhängig voneinander

R_{22} dieselbe Bedeutung wie R_{20}

R_{23} dieselbe Bedeutung wie R_{21} und

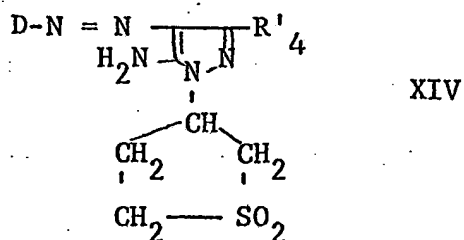
R_{22} und R_{23} dieselbe Bedeutung wie R_{20} und R_{21} haben, und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

19. Farbstoffe gemäss Anspruch 12, gekennzeichnet durch die Formel



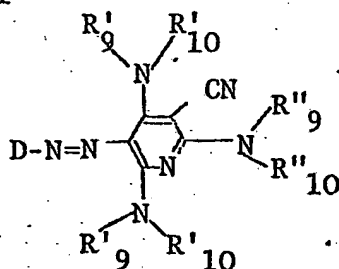
worin R'₅ einen niedrigen Alkylrest, wie z.B. einen Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Butylrest, bedeutet und der Phenylkern B noch einen Substituenten aus der Gruppe Halogen, Hydroxy, Acylamino oder Niederalkyl, insbesondere Chlor- oder Bromatome, Hydroxy-, Niederalkylcarbonylamino-, Benzoylamino-, Methyl-, Aethyl-, Propyl- oder Butylgruppen, tragen kann und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

20. Farbstoffe gemäss Anspruch 12, gekennzeichnet durch die Formel



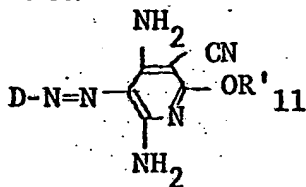
worin R'₄ ein Wasserstoffatom, ein Aryl-, Niederalkoxy- oder Niederalkylrest ist und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

21. Farbstoffe gemäss Anspruch 14, gekennzeichnet durch die Formel



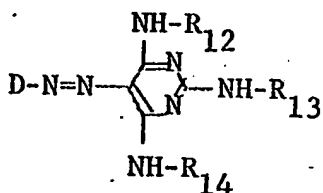
worin R'₉ und R'₁₀ Wasserstoffatome und R''₉ und R''₁₀ Wasserstoffatome oder Methyl-, Aethyl-, Propyl- und/oder Butylgruppen sind.

22. Farbstoffe gemäss Anspruch 21, gekennzeichnet durch die Formel



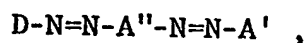
· worin R'₁₁ eine Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl, Pentyl, Hexyl-, Cyclohexyl, Phenyl, Toluyll, Chlorphenyl, oder Acetamidophenylgruppe ist und D das gleiche wie in Anspruch 1 bedeutet.

23. Farbstoffe gemäss Anspruch 15, gekennzeichnet durch die Formel



worin D das gleiche wie in Anspruch 1 und R_{12} , R_{13} und R_{14} das gleiche wie in Anspruch 15 sind.

24. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 4, gekennzeichnet durch die Formel



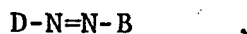
worin A'' für den Rest eines gegebenenfalls substituierten Phenylenrestes A' für einen Rest eines Phenols, Naphthols, Pyrazolons, Aminopyrazols, Pyridons, Indols, einer Ketonverbindung oder eines Anilins steht und D das gleiche wie in Anspruch 1 ist.

25. Farbstoffe gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass B ein Indolrest ist.
26. Farbstoffe gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass B ein 2-Methyl- oder 2-Phenylindol ist, das am Stickstoffatom alkyliert sein kann.
27. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein quaternäres Stickstoffatom in den Resten D und/oder A enthalten.
28. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest D ein Rest des 3-(Cyan- oder Trichlor-methyl)-1,2,4-thiadiazoliumsystems ist.

29. Azofarbstoffe gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest der Kupplungskomponente/eine / Tetraalkylammonium- oder Alkylpyridiniumgruppe enthält.

30. Verfahren zur Herstellung von von sulfonsauren Gruppen freien Farbstoffen der Mono- oder Disazoreihe, die mindestens eine gegebenenfalls quaternisierte 1,2,4-Thiadiazolyl-5-azogruppe enthalten, welche in 3-Stellung ein Cyan-, Dichlor-cyan-methyl-, Chlor-dicyan-methyl-, Trifluormethyl-, Tribrommethyl- oder Trichlormethylgruppe tragen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Diazoniumverbindung eines entsprechenden 5-Amino-1,2,4-thiadiazols mit einer von wasserlöslich machenden sauren Gruppen freien Kupplungskomponente kuppelt und den gebildeten Azofarbstoff, wenn er quaternisierbare Stickstoffatome aufweist, gegebenenfalls anschliessend quaternisiert.

31. Verfahren gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass man Farbstoffe der Formel



worin D ein 1,2,4-Thiadiazol- oder -thiadiazoliumrest ist, welcher in 3-Stellung einen Trifluormethyl-, Tri-brommethyl-, Cyan-dichlor-methyl-, Dicyan-chlor-methyl-, Cyan- oder Trichlormethylrest trägt, und B der Rest einer Kupplungskomponente ist, welche direkt oder über einen Azophenylene rest gebunden ist, durch Kupplung herstellt.

32. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diazokomponente 3-Cyan-1,2,4-thiadiazolyl-5-amin verwendet.

33. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man als Diazokomponente 3-Trichlormethyl-1,2,4-thiadiazolyl-5-amin verwendet.

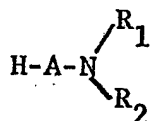
34. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet,

dass in der Kupplungskomponente H-B, B ein Rest eines Phenols oder Naphthols, eines Pyrazolons, eines Pyridons, eines eines Indols/ Aminopyrazols, einer enolisierbaren Ketoverbindung, oder einer Kupplungskomponente der Anilinreihe ist.

35. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man eine heterocyclische Kupplungskomponente verwendet.

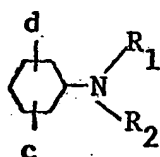
36. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Anilin- oder Aminonaphthalinreihe verwendet.

37. Verfahren gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin A ein gegebenenfalls substituierter 1-Phenylrest ist.

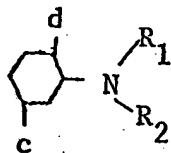
38. Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



worin c und d jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine niedrigmolekulare Alkyl-, Alkoxy- Alkoxyalkoxy- oder Alkylmercaptogruppe, eine Aryl-, Arylmercapto- oder Aryloxygruppe oder ein Cycloalkyl-, Cycloalkylmethyl oder Arylniederalkylrest oder ein Acylaminorest ist, d auch ein

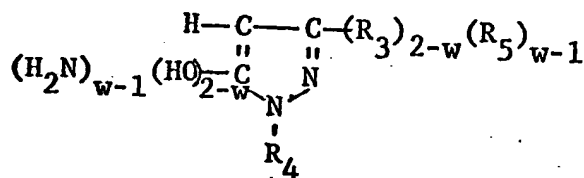
Niederalkoxycarbonylrest sein kann und R_1 und R_2 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte und/oder durch Heteroatome unterbrochene Alkylreste sind.

39. Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R_1 und R_2 Wasserstoffatome oder gegebenenfalls substituierte Alkylgruppen sind, $b=1$ oder 2 ist, c und d Wasserstoff- oder Chloratome, Methyl-, Aethyl-, Methoxy-, Aethoxy-, Phenylthio; oder Phenylmercaptoreste sind und c zusätzlich ein Bromatom, eine Trifluormethylgruppe oder eine gegebenenfalls am Stickstoffatom alkylierte Acylaminogruppe bedeuten kann.—

40. Verfahren gemäss Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R_3 eine niedere Alkyl- oder Alkoxygruppe, eine Phenylgruppe, eine Nieder-Alkoxycarbonylgruppe oder eine gegebenenfalls niederalkylierte Aminocarbonylgruppe und R_4 ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heterocyc-

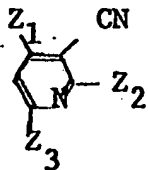
lische Gruppe darstellt und vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine gegebenenfalls substituierte Alkyl- oder Arylgruppe oder ein Sulfolanylrest ist, R_5 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Cyano-, Niederalkoxycarbonyl-, Carbamoyl-, Niederalkoxy-niederalkoxycarbonyl-, Phenoxy- oder Phenylgruppe ist, und $w=1$ oder 2 ist.

41. Verfahren gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin $Y=OH$ oder NHR_6 ist, R_6 ein Wasserstoffatom, eine Niederalkyl- oder Phenylalkylgruppe und R_7 und R_8 jeweils Wasserstoff- oder Halogenatome, Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Nitro-, Sulfonylamido, N-Niederalkylsulfonylamido- oder N,N-Diniederalkyl-sulfonylamidogruppen sind.

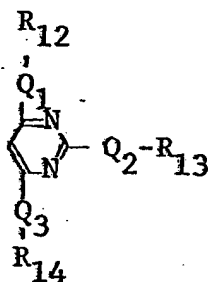
42. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin zwei Reste Z Gruppen der Formel $-NR_9R_{10}$ bedeuten und das andere Z eine Gruppe der Formeln $-NR_9R_{10}$, $-OR_{11}$ oder $-S-R_{11}$ bedeuten, wobei R_9 , R_{10} und R_{11} je Wasser-

stoff, Aryl-, Aralkyl-, Cycloalkyl- oder einen aliphatischen Rest bedeuten und R_9 und R_{10} einen den Aminstickstoff enthaltenden Ring bilden können und die Reste $-NR_9R_{10}$ gleich oder verschieden voneinander sein können.

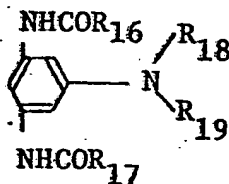
43. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin Q_1 eine $-N-$ Brücke und R_{15}

die anderen Q unabhängig voneinander ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die $-N(R_{15})-$ Brücke bedeuten, wobei R_{15} Wasserstoff- oder eine Niederalkylgruppe ist und R_{12} , R_{13} und R_{14} gegebenenfalls substituierte Kohlenwasserstoffreste oder Wasserstoffatome sind.

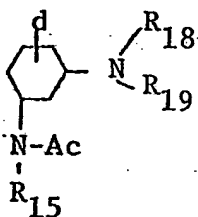
44. Verfahren gemäss Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten der Formel



verwendet, worin R_{16} und R_{17} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein gegebenenfalls substituierter

Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylamino- oder Arylaminorest oder ein (Alkyloxy- oder Aryloxy)carbonylrest oder (Alkyloxy- oder Aryloxy)carbonylalkylrest oder ein (Aryloxy-, Arylthio- oder Arylamino)alkylrest oder ein Styrylrest oder Aralkyl-, Thiophenyl- oder Pyridylrest sind, und R_{18} und R_{19} gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten.

45. Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin Ac der Acylrest einer niederen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäure, Kohlensäurehalbesters, Carbonsäure oder Sulfonsäure oder eines Restes der Formel $-CO-NH_2$ ist, d ein Wasserstoffatom, ein Chlor- oder Bromatom, eine Niederalkyl-, Niederalkoxy-, Niederalkylthio-, Phenyl, Phenylloxy- Phenylthio, Niederalkyloxycarbonyl oder Niederalkylaminocarbonylgruppe ist, und R_{18} und R_{19} gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochene und/oder gegebenenfalls substituierte Alkylreste bedeuten.

46. Verfahren gemäss Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponente verwendet in denen d ein Wasser-

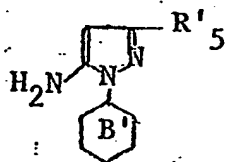
- 62 -

stoffatom ist.

47. Verfahren gemäss Anspruch 45 oder 46, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten verwendet in denen Ac ein Niederalkylcarbonylrest ist.

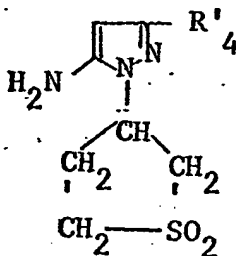
48. Verfahren gemäss Anspruch 45 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten verwendet in denen R_{17} und R_{18} Phenylniederalkyl-, Cyanniederalkyl-, Cyanäthoxyniederalkyl-, Niederalkylcarbonyloxyniederalkyl-, Niederalkoxyniederalkyl- oder Niederalkylgruppen bedeuten.

49. Verfahren gemäss Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin der Ring B' durch Halogenatom, Hydroxy-, Acylamino- oder Niederalkylgruppen substituiert sein kann, und R'_5 ein Niederalkylrest ist.

50. Verfahren gemäss Anspruch 40, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel

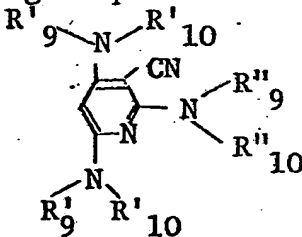


verwendet, worin R'_5 ein Wasserstoffatom, ein Aryl-, Niederalkoxy

63
- 62 -

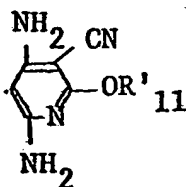
oder Niederalkylrest ist.

51. Verfahren gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



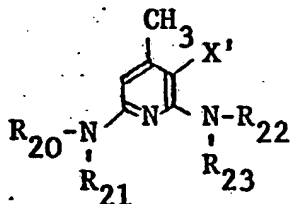
verwendet, worin R'₉ und R'₁₀ Wasserstoffatome und R''₉ und R''₁₀ Wasserstoffatome oder Methyl-, Aethyl-, Propyl- und/oder Butylgruppen sind.

52. Verfahren gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass man die Kupplungskomponente der Formel



verwendet, worin R'₁₁ eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Cyclohexylrest oder ein aromatischer Rest ist.

53. Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten der Formel



ausgeht, in der

X Cyan oder Carbonsäureamid,

R_{20} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkyl-amino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Chlor, Methyl, Äthyl, β -Hydroxyäthyl, Methoxy oder Äthoxy substituiertes Phenyl, Cyclohexyl, Benzyl, Phenyläthyl oder -N-Pyrrolidonyl-alkyl mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkylrest,

R_{21} Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, gegebenenfalls durch Hydroxy, Alkoxy mit 1 bis 8 C-Atomen oder Alkyl-amino mit insgesamt bis zu 8 C-Atomen substituiertes Alkyl,

R_{20} und R_{21} zusammen mit dem Stickstoff den Rest des Pyrrolidins, Piperidins, Morpholins, Piperazins oder N-Methylpiperazins bedeuten, wobei unabhängig voneinander

R_{22} dieselbe Bedeutung wie R_{20}

R_{23} dieselbe Bedeutung wie R_{21} und

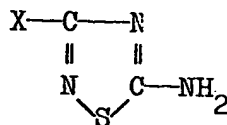
R_{22} und R_{23} dieselbe Bedeutung wie R_{20} und R_{21} haben.

54. Verfahren gemäss Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass man von Kupplungskomponenten ausgeht, in denen R_{19} und R_{20} Wasserstoffatome sind und X' eine Cyangruppe ist.

55. Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass man Kupplungskomponenten der Indolreihe verwendet.
56. Verfahren gemäss Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kupplungskomponente 2-Methyl- oder 2-Phenylindol oder deren N-alkylierte Derivate verwendet.
57. Verfahren zum Färben und Bedrucken von synthetischen Fasern, gekennzeichnet durch die Verwendung der Farbstoffe gemäss den Ansprüchen 1 bis 29.
58. Verfahren gemäss Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, dass man die von sauren oder basischen wasserlöslichmachenden Gruppen freien Farbstoffe gemäss Ansprüchen 1 bis 26 zum Färben von estergruppenhaltigen Fasern, insbesondere Polyesterfasern, verwendet.
59. Verfahren gemäss Anspruch 55, dadurch gekennzeichnet, dass man die von sauren, wasserlöslichmachenden Gruppen freien quaternisierten Farbstoffe gemäss Ansprüchen 1 und 27 bis 29 zum Färben von Acrylfasern und sauer modifizierten Synthesefasern verwendet.
60. Das gemäss Ansprüchen 55 bis 58 erhaltene gefärbte Material.

- ~~64~~ - 66

61. 5-Amino-1,2,4-thiadiazole der Formel



worin X = -CN, -CCl₃, -CBr₃, -CF₃, -C(CN)Cl₂ oder -CCl(CN)₂ ist.

62. Thiadiazol gemäss Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, dass X = -CN ist.

63. Thiadiazol gemäss Anspruch 61, dadurch gekennzeichnet, dass X = -CCl₃ ist.

PATENT SPECIFICATION

(11) 1 493 380

1 493 380

- (21) Application No. 53668/74 (22) Filed 11 Dec. 1974
 (31) Convention Application No. 18040/73
 (32) Filed 21 Dec. 1973 in
 (33) Switzerland (CH)
 (44) Complete Specification published 30 Nov. 1977
 (51) INT CL³ C09B 29/00; C07C 123/00; C07D 285/08; D06P 1/18
 (52) Index at acceptance
 C4P 104 114 118 120 122 124 126 128 130 132 134 140 1D1
 1D2 1D3 1D4 1F1 1F2 1F4 1F5 1G 1H4
 C2C 1440 20Y 215 247 256 25Y 305 30Y 310 313 31Y 320
 321 326 32Y 339 45X 45Y 619 620 62Y 670 676
 746 776 NA NB NG



(54) THIADIAZOLYL-AZO DYESTUFFS

(71) We, CIBA-GEIGY AG, a Swiss body corporate of Basel, Switzerland, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

The present invention relates to azo dyestuffs which are free from sulphonic acid groups and which are characterised in that they contain at least one optionally quaternised 1,2,4 - thiadiazolyl - 5 - azo group of the formula



wherein X denotes $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{CBr}_3$, $-\text{OCCl}_2\text{CN}$ or $-\text{OCCl}(\text{CN})_2$.

These dyestuffs are obtained by coupling compounds, which contain at least one radical of a coupling component, with a diazotised 1,2,4 - thiadiazolyl - 5 - amine which carries the radical X, defined above, in the 3-position, and subsequently optionally quaternising the product.

Preferred dyestuffs are the dyestuffs, free from sulphonic acid groups, of the formula



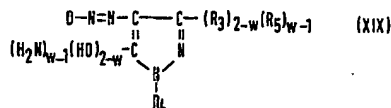
wherein D is a 1,2,4-thiadiazole or -thiadiazolium radical which carries a trifluoromethyl, tribromomethyl, cyanodichloromethyl or dicyanochloromethyl radical, but preferably a cyano or trichloromethyl radical, in the 3-position, and B is the radical of a coupling component which is bonded direct or via an azophenylene radical, especially a radical of a phenol or naphthol, of a pyrazolone, of a pyridine, of an aminopyrazole, of an enolisable keto compound, of an indole and, above all, of an alkylaniline or an aminonaphthalene.

The dyestuffs can be represented by the formula



wherein D has the same meaning as above, A is an arylene radical, especially an optionally substituted 1,4-phenylene radical, $a=1$ or 2 , R_1 and R_2 are each an optionally substituted alkyl group, and B is the radical of a coupling component which is a phenol, aminonaphthalene, naphthol, indole, pyrazolone or aminopyrazole radical, or a radical of the pyridine series.

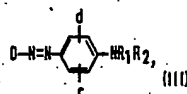
One group of such dyestuffs is those of the formula



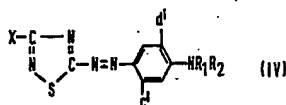
wherein R_3 represents a lower alkyl or alkoxy group, a phenyl group, a lower alkoxy-

carbonyl group or an optionally lower alkylated aminocarbonyl group and R_1 represents a hydrogen atom or an optionally substituted aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic group and is preferably a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl or aryl group or a sulpholanyl radical; R_2 is a hydrogen atom or a lower alkyl, lower alkoxy, cyano, lower alkoxy-carbonyl, carbamoyl, lower alkoxy-lower alkoxy-carbonyl, phenoxy or phenyl group, and w is 1 or 2.

Particularly preferred examples are those of the formula



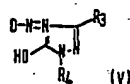
wherein D has the same meaning as above, d is a hydrogen atom, a halogen atom, (preferably a chlorine or bromine atom), a lower molecular alkyl, alkoxy or alkylmercapto group, (i.e. one having up to 4 carbon atoms, such as, for example, a methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, methylmercapto or ethylmercapto group) an aryl, arylmercapto or aryloxy group, (such as, for example, a phenyl, phenoxy or phenylmercapto group), a cycloalkyl, cycloalkylmethyl or aryl-lower alkyl radical, (such as, for example, a cyclohexyl, cyclohexylmethyl or benzyl radical) or a low molecular alkoxy-carbonyl radical, (such as, for example, a methoxy carbonyl, ethoxycarbonyl or propoxycarbonyl radical) and c has one of the meanings listed for d or is a trifluoromethyl group or an acylamino radical, and R_1 and R_2 are hydrogen atoms or optionally substituted alkyl radicals; especially preferred are the dyestuffs of the formula



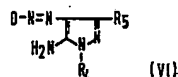
wherein R_1 and R_2 have the same meaning as above, the radicals c' and d' are hydrogen atoms, chlorine atoms or methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, phenylthio or phenoxy radicals, X denotes a cyano or trichloromethyl group.

In addition to the abovementioned groups, the group c' can also denote a bromine atom, a trifluoromethyl group and an acylamino group which is optionally alkylated, preferably methylated, at the nitrogen atom and in which the acyl radical is preferably one of the acyl radicals mentioned below, but preferably the radical of a lower aliphatic monocarboxylic acid.

The dyestuffs listed above include, for example, those of the formula

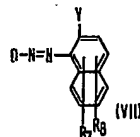


wherein R_3 represents a lower alkyl or alkoxy group, a phenyl group, a lower alkoxy-carbonyl group or an optionally lower-alkylated aminocarbonyl group and R_4 represents a hydrogen atom or an optionally substituted aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic group and is preferably a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl or aryl group or a sulpholanyl radical; and the dyestuffs (VI) of the formula



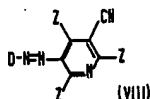
wherein R_5 is a hydrogen atom or a lower alkyl, lower alkoxy, cyano, lower alkoxy-carbonyl, carbamoyl, lower alkoxy-lower alkoxy-carbonyl, phenoxy or phenyl group, D has the same meaning as above, and R_6 is as defined for formula (V).

The dyestuffs (VII) correspond to the formula



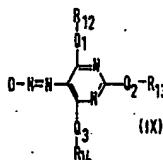
wherein Y is OH or NHR_8 , D has the same meaning as above, R_8 is a hydrogen atom or a lower alkyl or phenylalkyl group and R_7 and R_9 are each hydrogen or halogen atoms or lower alkyl, lower alkoxy, nitro, sulphonylamido, N-lower alkylsulphonamido or N,N-di-lower alkylsulphonylamido groups.

The dyestuffs (VIII) correspond to the formula



wherein two radicals Z denote groups of the formula $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ and one radical Z denotes a group of the formulae $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, $-\text{OR}_{11}$ or $-\text{S}-\text{R}_{11}$, wherein R_9 , R_{10} and R_{11} each denote hydrogen or an aryl, aralkyl, cycloalkyl or aliphatic radical and R_9 and R_{10} can form a ring which contains the amine nitrogen and the radicals $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ can be identical or different from one another, and D has the same meaning as above.

The dyestuffs (IX) correspond to the formula

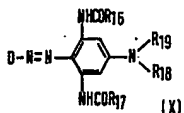


wherein Q_1 denotes a



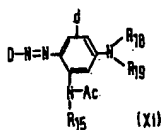
bridge and Q_2 and Q_3 independently of one another denote an oxygen or sulphur atom or the $-\text{N}(\text{R}_{15})-$ bridge, wherein R_{15} is lower alkyl or, preferably, a hydrogen atom and R_{12} , R_{13} and R_{14} are optionally substituted hydrocarbon radicals or hydrogen atoms, and D has the same meaning as above.

The dyestuffs (X) correspond to the formula



wherein R_{16} and R_{17} , each independently of one another is a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, alkylamino or arylamino radical or a (alkoxy or aryloxy)carbonyl radical or (alkoxy or aryloxy)carbonylalkyl radical or a (aryloxy, arylthio or arylamino)alkyl radical or a styryl radical or an aralkyl, thio-phenyl or pyridyl radical, and R_{18} and R_{19} are alkyl radicals which are optionally interrupted by at least one hetero-atom and/or are optionally substituted, and D has the same meaning as above.

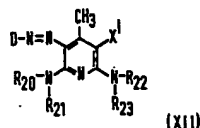
The dyestuffs (XI), a sub-group of the dyestuffs of the formula (III), correspond to the formula



wherein Ac is the acyl radical of a lower aliphatic or aromatic carboxylic acid, carbonic acid half-ester, carbamic acid or sulphonic acid or is a radical of the formula $-\text{CO}-\text{NH}_2$, d is a hydrogen atom, a chlorine or bromine atom or a lower alkyl, lower alkoxy, lower alkylthio, phenyl, phenyloxy, phenylthio, lower alkoxycarbonyl or lower alkylaminocarbonyl group and R_{15} , R_{18} , R_{19} and D have the same meaning as above.

Preferably, d is bonded in the *m*-position relative to the azo group.

The dyestuffs of the formula (XII) are 2,6-diaminopyridine derivatives of the general formula



in which X' denotes cyano or carboxylic acid amide, but preferably cyano, R₂₀ denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 C atoms, alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, phenyl, phenyl optionally substituted by chlorine, methyl, ethyl, 2-hydroxyethyl, methoxy or ethoxy, cyclohexyl, benzyl, phenylethyl or ω-N-pyrrolidonylalkyl with 2 or 3 C atoms in the alkyl radical, R₂₁ denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 C atoms, or alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, R₂₀ and R₂₁ together with the nitrogen may denote the radical of pyrrolidine, piperidine, morpholine, piperazine or N-methylpiperazine and, independently of one another, R₂₂ has the same meanings as R₂₀, R₂₃ has the same meanings as R₂₁ and R₂₂ and R₂₃ together have the same meanings as R₂₀ and R₂₁ together; preferably, R₂₀ and R₂₂ are hydrogen atoms and R₂₁ and R₂₃ are preferably optionally substituted alkyl groups; D has the same meaning as above.

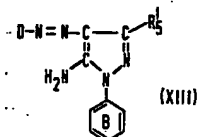
The radical R₄ in the dyestuffs of the formula (VI) is, for example, a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl, butyl, cyano, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, phenoxy, *p*-tolxyloxy, phenyl-(methyl-, ethyl-, propyl- or butyl-)oxycarbonyl, aminocarbonyl, aminosulphonyl, N-mono-(methyl, ethyl, propyl or butyl)aminosulphonyl, N-di-(methyl-, ethyl-, propyl- or butyl-)aminosulphonyl or N-bis(hydroxyethyl)aminosulphonyl group.

The radical R₅ is, for example, a radical of the formula



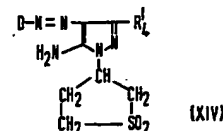
wherein the ring B can additionally be substituted by chlorine or bromine atoms or nitro, trifluoromethyl, methyl, ethyl, propyl, butyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, methylsulphonyl, ethylsulphonyl, phenoxysulphonyl, (methyl-, ethyl-, propyl- or butyl)-carbonylamino, benzoylamino, (methyl-, ethyl-, propyl- or butyl)-sulphonylamino, aminosulphonyl, N-(methyl-, ethyl-, propyl- or butyl-)aminosulphonyl, N,N-di-(methyl-, ethyl-, propyl- or butyl-)aminosulphonyl, —CH₂—C₆H₅, —C₆H₄—, —CH₂—O—CO-(methyl, ethyl, propyl or butyl) or —(CH₂)₁₋₃—NH—CO-(methylethyl, propyl or butyl) groups.

Preferred dyestuffs are those of the formula



wherein R₄' denotes a lower alkyl radical (such as, for example, a methyl, ethyl, propyl or butyl radical) and the phenyl nucleus B can additionally carry a substituent selected from halogen (especially chlorine or bromine), hydroxyl, acylamino, lower alkyl (e.g. methyl, ethyl, propyl or butyl groups), lower alkylcarbonylamino (e.g. formylamino, acetylamino, propionylamino or butyrylamino) and benzoylamino radicals.

Further dyestuffs to be mentioned are those of the formula



wherein R_1' is a hydrogen atom or an aryl, lower alkoxy or lower alkyl radical, preferably a phenyl, ethoxy and especially methoxy or methyl radical.

Each of the terms "lower", "lower-molecular" and "low-molecular" denotes that the alkyl group which follows the term contains 1 to 4 carbon atoms and represents, for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl and isobutyl radicals; the same remarks apply analogously also to, for example, "lower" alkoxy groups, which can be methoxy, ethoxy, propoxy or butoxy radicals.

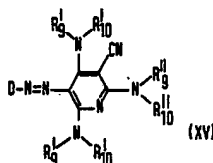
The radical R_8 represents a hydrogen atom or a methyl, ethyl, propyl, butyl, benzyl or phenylethyl group.

The radicals R_7 and R_8 for example each denote, independently of one another, hydrogen atoms, chlorine or bromine atoms, or methyl, ethyl, propyl, butyl, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, nitro, aminosulphonyl, N-(methyl-, ethyl-, propyl- or hydroxyethyl-)aminosulphonyl, N,N-bis-(methyl-, ethyl-, propyl-, butyl- or hydroxyethyl-)aminosulphonyl, methylsulphonyl or ethylsulphonyl or (methoxy- or ethoxy-)sulphonyl groups.

Examples of the radicals R_9 , R_{10} and R_{11} occurring in the dyestuffs of the formula (V) are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, *sec.*-butyl, *n*-pentyl and octyl radicals, which can be interrupted by oxygen atoms and can be substituted by hydroxyl groups, carboxyl groups, carbalkoxy groups (with 2—6 carbon atoms), such as (methyl, ethyl, propyl or butyl)oxycarbonyl, alkoxy groups (with 1—8 carbon atoms, such as, for example, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, hexyloxy or pentyloxy), phenoxy groups, acyloxy groups (with 1—10 carbon atoms), phenyl groups which are optionally substituted by halogen atoms, such as chlorine, bromine or fluorine atoms or by methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy, methyl, ethyl, propyl, butyl, β -hydroxyethyl, ethoxycarbonyl, methoxycarbonyl, propoxycarbonyl or butoxycarbonyl groups, or cyclohexyl groups. The radicals R_9 and R_{10} can also be linked together to form a piperidine, pyrrolidine, morpholine, piperazine or methylpiperazine ring.

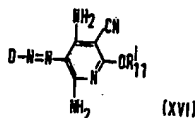
Examples of possible acyl radicals are fatty acid radicals with up to 5 carbon atoms, such as formyl, acetyl, propionyl or butyryl radicals; alkylcarbonyl radicals with up to 5 carbon atoms, such as methylaminocarbonyl, ethylaminocarbonyl, propylaminocarbonyl or butylaminocarbonyl radicals; alkoxy carbonyl radicals with up to 5 carbon atoms, such as methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, propoxycarbonyl or butoxycarbonyl radicals; phenylcarbonyl or phenoxy carbonyl radicals, and benzoyl, phenoxyacetyl, chloroacetyl or phenylacetyl radicals.

Preferred dyestuffs of the formula (VIII) are those of the formula



wherein D has the same meaning as above and R_9' and R_{10}' are hydrogen atoms and R_9'' and R_{10}'' are hydrogen atoms or methyl, ethyl, propyl and/or butyl groups.

Further preferred dyestuffs of the formula (VIII) are those of the formula



wherein D has the same meaning as above and R_{11}' is a methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl, chlorophenyl or acetamidophenyl group.

The radicals R_{12} , R_{13} and R_{14} contained in the dyestuffs of the formula IX are, e.g., straight or branched alkyl groups with up to 8 carbon atoms which are optionally substituted by hydroxyl or cyano groups, lower alkoxy groups or lower alkanoyloxy groups or primary, secondary or tertiary amino groups, or cyclohexyl groups, or benzyl groups, and phenyl radicals which are optionally substituted by halogen atoms, nitro groups, acetyl groups, benzoyl groups, cyano groups, thiocyno groups, lower alkyl groups, lower alkoxy groups, trifluoromethyl groups, lower alkylsulphonyl groups, phenoxy sulphonyl groups, lower alkylphenoxy sulphonyl groups, p-toluenesulphonamide groups, lower alkoxy carbonyl groups, lower alkoxy-lower alkoxy carbonyl groups,

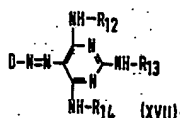
benzoylamino groups or acetylamino groups. The radical R_{15} is a lower alkyl group or, preferably, a hydrogen atom.

In the dyestuffs of the formula IX, preferably 2 radicals Q denote $-\text{NR}_{15}-$ bridges and as a rule in that case Q_1 and Q_2 are each a



bridge.

A particular embodiment of the invention are the dyestuffs of the formula



where R_{12} , R_{13} and R_{14} are as defined for formula IX

The radicals $-\text{CO}-R_{16}$ and $-\text{CO}-R_{17}$ in the dyestuffs of the formula (X) can be identical or different from one another.

The radicals $-\text{CO}-R_{16}$ and $-\text{CO}-R_{17}$, and the radical Ac in the dyestuffs of the formula X are unsubstituted or substituted fatty acid radicals, such as formyl, acetyl, propionyl, butyryl, 1-methylbutyryl, hexanoyl, crotonyl, octanoyl, decanoyl, dodecanoyl, hexadecanoyl, palmitoyl or stearyl radicals, or a glycollic acid or methylmercaptoacetic acid radical, or a chloroacetyl, α,β -dibromopropionyl or dichloropropionyl, β -bromopropionyl, 4-chlorobutyryl, cyanoacetyl, acetoacetyl, ethoxyacetyl, bromoacetyl, 2-phenylbutyryl, 4-benzoyl-butyl, 4-phenyl-butyl, cyclohexanebutyl, 2-bromo-stearyl, 11-bromoundecanoyl, palmitoyl, glycol and 3- and 4-hydroxybutyryl radicals.

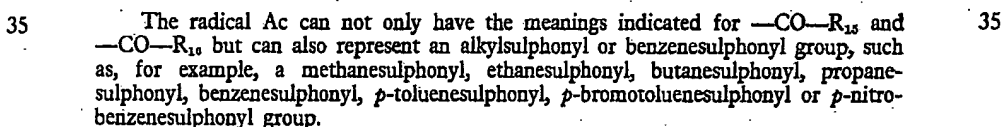
Further possible radicals $-\text{CO}-R_{16}$, $-\text{CO}-R_{17}$, and, for formula XI, Ac are: the half-esterified dicarboxylic acid radicals of the general formula (aryloxy or lower alkoxy)- $\text{CO}-(\text{CH}_2)_m-\text{CO}-$, wherein m is 1-9. Examples thereof are, for instance, the methoxycarbonylcarbonyl radical, the $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ radical and the $p\text{-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CO}-$ radical, half-esterified acyl radicals of oxalic acid, such as the radicals of the formulae $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$,

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$, $p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$ and $p\text{-C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CO}-\text{CO}-$, the radicals of cycloaliphatic carboxylic acids, such as the cyclohexanecarbonyl, methylcyclohexanecarbonyl and dimethylcyclohexanecarbonyl radical, the radicals of araliphatic carboxylic acids, such as the phenylacetyl, β -phenylpropionyl, phenoxyacetyl, (p -nitro, p -acetyl, o -butoxycarbonyl, o -methoxy, p -butoxy, p -methyl, p -bromo, 3,5-dichloro, p -ethyl, and p -chloro)phenoxyacetyl, phenoxypropionyl, phenoxybutyryl, phenoxythioacetyl, 3,5-dichlorophenylthioacetyl, p -methoxycarbonylphenylmercaptoacetyl, α -phenylmercapto-propionyl, γ -(p -nitrophenylmercapto)butyryl, phenylamino-acetyl, p -chlorophenylaminoacetyl, m -ethylphenylaminoacetyl, N -morpholinoacetyl, styrylcarbonyl and cinnamylcarbonyl radical, the radicals of aromatic carboxylic acids, such as the benzoyl, methylbenzoyl, p -chlorobenzoyl, p -nitrobenzoyl, 3,5-dinitrobenzoyl, methoxybenzoyl, 4-phenoxybenzoyl, 4-phenylbenzoyl, 4-phenylmercapto-benzoyl, 4-phenylazobenzoyl, α -naphthoyl and β -naphthoyl radical, and the radicals of heterocyclic carboxylic acids, such as the furoyl, nicotiny, thiophene-2-carbonyl or pyridine-3- or -4-carbonyl radical.

The acyl radicals $-\text{CO}-R_{16}$, $-\text{CO}-R_{17}$, and Ac can also be derived from alkyl or aryl half-esters of carbonic acid, and R_{16} and R_{17} then represent C_1-C_8 -alkoxy groups or optionally substituted phenoxy groups, such as, for example, methoxy, ethoxy, n -propoxy, isopropoxy, β -chloroethoxy, β -methoxyethoxy, n -butoxy, isobutoxy and hexyloxy groups, and also phenoxy, chlorophenoxy, bromophenoxy, nitrophenoxy, carboethoxyphenoxy, methoxyphenoxy, methylphenoxy or ethylphenoxy radicals.

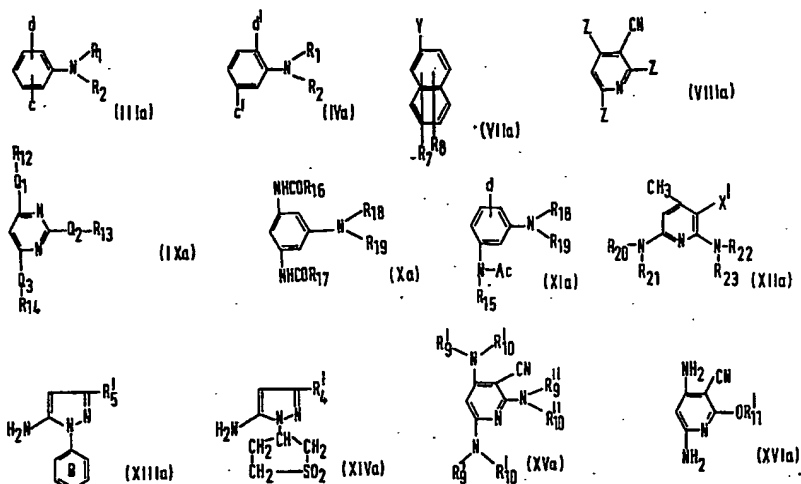
The acyl radicals $-\text{COR}_{16}$, $-\text{COR}_{17}$, and Ac can also be derived from alkylcarbamic, cycloalkylcarbamic or arylcarbamic acids and heterocyclic carbamic acids, and R_{16} and R_{17} in that case represent C_1-C_8 -alkylamino, cyclohexylamino or optionally substituted phenylamino groups, such as, for example, methylamino, ethylamino, propylamino, butylamino, octylamino, cyclohexylamino, phenylamino, (chloro, bromo, methyl, methoxy, ethoxy, nitro, trifluoromethyl, methoxycarbonyl or ethoxycarbonyl)phenylamino, dimethylphenylamino, naphthylamino, 3-pyridylamino, 3-tetramethylene-sulphonamino, furfurylamino or thiophenamino groups.

Examples of suitable groups R_1 , R_2 , R_{18} and/or R_{19} are those of the formulae

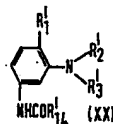

$$\begin{array}{c} \text{X}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \backslash \quad / \\ \text{S} \end{array} \quad (\text{XVIII})$$
*c1ccc(NR1R2)cc1 (xxiv)

50 where d, c, R₁ and R₂ are as defined with reference to formula (III). 50
If the product of coupling contains a quaternisable nitrogen atom, this can be quaternised to give the quaternised dyestuffs of the foregoing formulae.

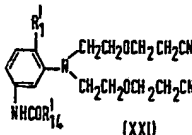
The coupling components used for the manufacture of the azo dyestuffs are any desired coupling components free from acid groups which confer solubility in water, for example those of the benzene or naphthalene series or of the series of heterocyclic coupling components. Thus, the preferred compounds of formulae (III), (IV) and (VII) to (XVI) can be made by using coupling components of the following formulae (IIIa), (IVa) and (VIIa) to (XVIa), respectively.



Amongst the coupling components of the benzene series there should not only be mentioned the phenols, such as *m*- or *p*-cresol, resorcinol and 1-hydroxy-3-cyano-methyl-benzene, but in particular also the aminobenzenes, for example aniline, 3-methylaniline, 2-methoxy-5-methylaniline, 3-acetylamino-1-aminobenzene, *N*-methylaniline, *N*- β -hydroxyethylaniline, *N*- β -methoxyethylaniline, *N*- β -cyanoethylaniline, *N*- β -chloroethylaniline, dimethylaniline, diethylaniline, *N*-methyl-*N*-(benzyl or β -phenylethyl)-aniline, *N*-*n*-butyl-*N*- β -chloroethylaniline, *N*-(methyl, ethyl, propyl or butyl)-*N*- β -cyanoethylaniline, *N*-methyl-*N*- β -hydroxyethylaniline, *N*-ethyl-*n*- β -chloroethylaniline, *N*-methyl-*N*- β -acetoxyethylaniline, *N*-acetyl-*N*- β -methoxyethylaniline, *N*- β -cyanoethyl-*N*- β -chloroethylaniline, *N*-cyanoethyl-*N*-(acetoxy- or benzyloxy-ethyl)-aniline, *N,N*-di- α -hydroxyethylaniline, *N,N*-di- β -acetoxyethylaniline, *N*-ethyl-*N*-2-hydroxy-3-chloropropylaniline, *N,N*-di- β -cyanoethylaniline, *N,N*-di- β -cyanoethyl-3-methylaniline, *N*- β' -cyanoethyl-*N*- β'' -hydroxyethyl-3-chloroaniline, *N,N*-di- β -cyanoethyl-3-methoxyaniline, *N,N*-dimethyl-3-acetylamino-aniline, *N*-ethyl-*N*- β -cyanoethyl-3-acetylaminoaniline, *N,N*-di- β -cyanoethyl-2-methoxy-5-acetylaminoaniline, *N*-methyl-*N*-phenylacylaniline, *N*- β -cyanoethyl-2-chloroaniline, *N,N*-diethyl-3-trifluoromethyl-aniline, *N*-ethyl-*N*-phenylaniline, diphenylamine, *N*-methyldiphenylamine, *N*-methyl-4-ethoxydiphenylamine or *N*-phenylmorpholine, and also, for example, amines of the formula

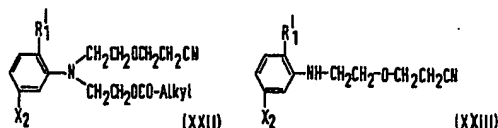


wherein R_1' denotes a hydrogen atom or an alkyl or alkoxy group, R_2' denotes a cyanoalkoxyalkyl group, R_3' denotes a hydrogen atom, a cyanoalkoxyalkyl group or an acyloxyalkyl group and R_4' denotes a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl, cycloalkyl or alkoxy group or a benzene radical, and especially those of the formula



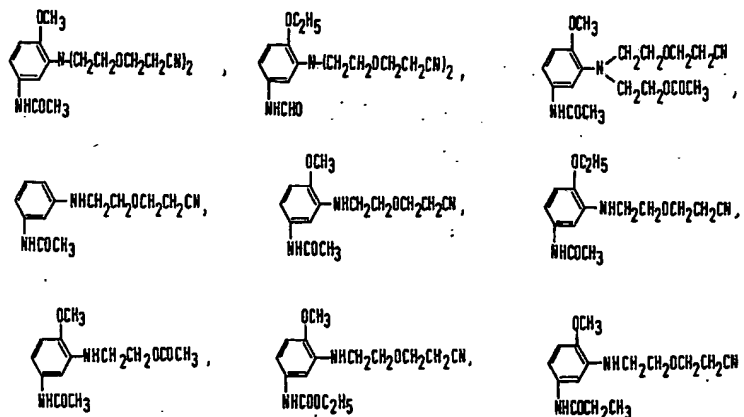
wherein R_1' and R_4' have the indicated meaning.

Equally particularly valuable results are obtained with coupling components of the formulae



wherein R_1 has the indicated meaning and X_2 denotes an acylamino group, and wherein alkyl denotes, for example, a methyl, ethyl or propyl group.

The following coupling components may be mentioned as such examples:

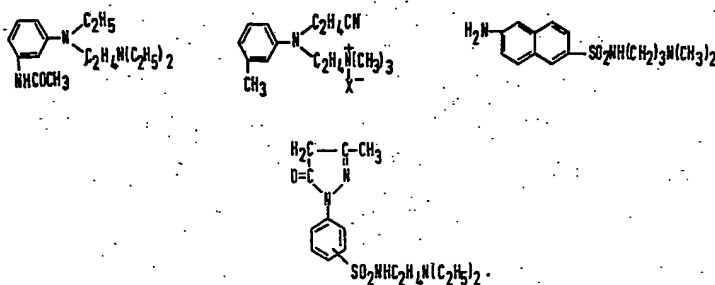


Amongst the series of the coupling components of the naphthalene series there should be mentioned not only the naphthols but also, for example, 1- or 2-naphthylamine and 2-phenylaminonaphthalene, 1-dimethylaminonaphthalene or 2-ethylaminonaphthalene. Amongst the series of the heterocyclic coupling components there should be mentioned, for example, the indoles, such as 2-methyl-indole, 2,5-dimethylindole, 2,4-dimethyl-7-methoxyindole, 2-phenyl- or 2-methyl-5-ethoxyindole, N,β-cyanoethyl-2-methyl-indole, 2-methyl-5- or -6-chloroindole, 1,2-dimethylindole, 1-methyl-2-phenylindole, 2-methyl-5-nitroindole, 2-methyl-5-cyanoindole, 2-methyl-7-chloroindole, 2-methyl-5-fluoro- or -5-bromoindole, 2-methyl-5,7-dichloroindole or 2-phenylindole and 1-cyanoethyl-2,6-dimethylindole, pyridines, such as 3-cyano-2,6-dihydroxy-4-methyl-pyridine, and also pyrazoles, such as, for example, 1-phenyl-5-amino-pyrazole or 3-methyl-pyrazolone-5 or 1-phenyl-3-methyl-pyrazolone-5, 1,3-dimethyl-pyrazolone-5, 1-butyl-3-methyl-pyrazolone-5, 1-hydroxyethyl-3-methyl-pyrazolone-5, 1-cyanoethyl-3-methyl-pyrazolone-5, 1-(o-chlorophenyl)-3-methyl-pyrazolone-5, 3-carbomethoxy-pyrazolone-5, quinolines, such as 8-hydroxyquinoline, 1-methyl-4-hydroxyquinolone-2, N-ethyl-3-oxo-7-methyl- or N,β-cyanoethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline or pyrimidines, such as barbituric acid as well as 1,3-indanedione, 1,8-naphthindadione, dimedone, acetoacetic acid aniline, *m*-hydroxy-N,N-diethylaniline, 3-hydroxy-4'-methyl-diphenylamine, hydroquinone-monomethyl ether, acetylacetone, 5-hydroxybenzthiazole and 1,2-diphenylpyrazoline-3,5-dione.

2-naphthylamine, mentioned above, is a potential carcinogen, use of which is subject to the Carcinogenic Substances Regulations, 1967.

Suitable fibre-reactive coupling components are, for example, 2,4-dichloro-6-[γ-(N,*m*-tolyl-N-ethylamino)propyl]-amino-1,3,5-triazine, N,N-di(γ-chloro-β-hydroxypropyl)-*m*-toluidine, 3-chloroacetyl-amino-N,N-dihydroxyethyl-aniline, 1-[3'-(β,*p*-benzenesulphonyloxyethylaminosulphonyl)phenyl]-3-methyl-5-pyrazolones and N,N-di(2,3-epoxypropyl)anilines. Further fibre-reactive coupling components are also to be found in British Patent No. 901,434, column 2, lines 66 to 125.

Further possible coupling components are those which carry a quaternisable or quaternised group, such as, for example, N-methyl-N,2-dimethylaminoethyl-aniline and N,2-(N'-ethyl-N'-phenyl)-aminoethylpyridinium chloride, and also, for example, compounds of the formulae



Further coupling components which can be used are diazotisable amines, such as, for example, 1-amino-3-methylbenzene, 1-amino-2-methoxy-5-methylbenzene, 1-amino-naphthalene and the like, so that aminoazo dyestuffs are produced, which can in turn be diazotised and be combined with the coupling components mentioned earlier to form disazo or polyazo dyestuffs.

Instead of a single diazo component it is also possible to use a mixture of two or more of the diazo components according to the invention, and instead of a single coupling component it is also possible to use a mixture of two or more of the coupling components according to the invention.

The coupling components used in the present dyestuffs can also be classified under the headings anilines, phenols, naphthols and compounds with an active methylene group, which are defined, for example, in the textbook "The Aromatic Diazo Compounds" by K. H. Saunders, London 1949, page 209.

The diazo components mentioned can be diazotised with, for example, concentrated phosphoric acid and sodium nitrite or with, for example, a solution of nitrosylsulphuric acid in concentrated sulphuric acid.

The coupling can also be carried out in a manner which is in itself known, for example in a neutral to acid medium, optionally in the presence of sodium acetate or similar buffer substances, or catalysts, which influence the coupling speed, such as, for example, dimethylformamide, pyridine or its salts.

The coupling can also be carried out advantageously by combining the components in a mixing nozzle. The latter is to be understood as a device in which the liquids to be mixed are combined with one another in a relatively small space, with at least one liquid being passed through a nozzle, preferably under elevated pressure. The mixing nozzle can, for example, be constructed, and operated, in accordance with the principle of a water pump, with the feed of one liquid in the mixing nozzle corresponding to the feed of water in the water pump and the feed of the other liquid into the mixing nozzle corresponding to the connection to the vessel to be evacuated by the water pump; the latter liquid feed can also take place under elevated pressure.

The dyestuffs can be quaternized because of the nitrogen atom in the thiadiazole ring and also if the radical B contains a quaternisable nitrogen atom, such as, for example, a pyridine group; the quaternisation is preferably carried out at the last stage.

The quaternisation is carried out by treatment with esters of strong mineral acids or organic sulphonic acids, such as, for example, dimethyl sulphate, diethyl sulphate, alkyl halides, such as methyl chloride, bromide or iodide, aralkyl halides, such as benzyl chloride, esters of low-molecular alkanesulphonic acids, such as, for example, the methyl ester of methanesulphonic, ethanesulphonic or butane-sulphonic acid and the alkyl esters of (4-methyl, 4-chloro or 3- or 4-nitro)-benzenesulphonic acid, which form halogen, sulphuric acid half-ester, alkanesulphonic acid or benzene-sulphonic acid anions as the anions, preferably with warming in inert organic solvents, for example xylene, carbon tetrachloride, *o*-dichlorobenzene and nitrobenzene. However, it is also possible to use solvents such as acetic anhydride, dimethylformamide, acetonitrile or dimethylsulphoxide. The quaternised dyestuffs preferably contain, as the anion Y⁻, the radical of a strong acid, such as of sulphuric acid or its half-esters, or a halide ion, but they can also be used as double salts, for example with zinc chloride, or as free bases.

The new water-insoluble dyestuffs, their mixtures with one another and their mixtures with other azo dyestuffs are outstandingly suitable for dyeing and printing leather, wool, silk and, above all, synthetic fibres, such as, for example, acrylic fibres or acrylonitrile fibres of polyacrylonitrile or of copolymers of acrylonitrile and other vinyl compounds, such as acrylic esters, acrylamides, vinylpyridine, vinyl chloride or

The quaternised dyestuffs obtained in accordance with the process preferably contain, as the anion, the radical of a strong acid, for example of sulphuric acid, or of its half-ester, or of an arylsulphonic acid, or a halogen ion. The anions mentioned, introduced into the dyestuff molecule in accordance with the process, can also be replaced by anions of other inorganic acids, for example of phosphoric acid or of sulphuric acid, or of organic acids, such as, for example, of formic acid, lactic acid or tartaric acid; in certain cases the free acids can also be used. The dyestuff salts can also be used in the form of double salts, for example with halides of the elements of the second group of the periodic system, especially zinc chloride or cadmium chloride.

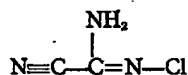
The quaternised dyestuffs or dyestuff salts obtained in accordance with the invention are suitable for dyeing and printing very diverse fully synthetic fibres, such as, for example, polyvinyl chloride fibres, polyamide fibres, polyurethane fibres, base-modified polypropylene fibres and base-modified polyester fibres, but especially polyacrylonitrile fibres.

The quaternised, water-soluble dyestuffs are generally rather insensitive to electrolytes and in some cases show a markedly good solubility in water or polar solvents. Dyeing with the quaternised water-soluble dyestuffs is in general carried out in an aqueous, neutral or acid medium, at the boil under atmospheric pressure or in a closed vessel at elevated temperature and elevated pressure. The commercially available levelling agents can be used.

In the examples which follow, the parts, unless stated otherwise, denote parts by weight and the percentages denote percentages by weight.

Preparation of the diazo components.

a) 49.2 parts (0.4 mol) of N-chloro-cyanoformimide acid chloride are dissolved in 600 parts by volume of absolute ether and the solution is cooled to -30°C . 15.3 parts (0.9 mol) of ammonia are introduced over the course of 2 hours at -30°C . to -20°C . After 30 minutes, the ammonium chloride formed is filtered off and the filtrate is evaporated at room temperature. 28.2 parts (68%) of N-chlorocycanoformamidine of the formula



are obtained. The product is used in the crude state for further conversion. A sample recrystallised from water, and having a melting point of 110°C ., gave the following analysis:

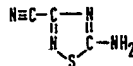
Calculated for $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClN}_3$:

C 23.21% H 1.95% Cl 34.24% N 40.60%

Found:

C 23.07% H 1.96% Cl 34.10% N 40.62%

b) 28.9 parts (0.28 mol) of N-chloro-cyanoformamidine are dissolved in 140 parts by volume of methanol and the solution is added dropwise to a solution of 28.6 parts (0.29 mol) of potassium thiocyanate in 345 parts by volume of methanol at $0-5^{\circ}\text{C}$. The solution is stirred for a further 30 minutes at $0-5^{\circ}\text{C}$. and the potassium chloride formed is then filtered off. The filtrate is evaporated *in vacuo* at room temperature down to a small volume. The product which has precipitated is filtered off and washed with a little water. It corresponds to the formula



and is obtained in a yield of 11.2 parts (melting point 147 to 150°C .).

A sample recrystallised from water (melting point 148 to 150°C .) gave the following analysis:

Calculated for $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{S}$:

C 28.57% H 1.60% N 44.42% S 25.42%

Found:

C 28.40% H 1.74% N 44.27% S 25.05%

c) 11.8 parts (0.06 mol) of N-chloro-trichloroacetamidine are dissolved in 35 parts by volume of 50% strength methanol. A solution of 6.5 parts (0.066 mol) of potassium

thiocyanate is added dropwise to the above solution at 0 to 5° C. After standing for one hour at 0 to 5° C., a precipitate forms, which is filtered off after 4 hours and is recrystallised from aqueous alcohol with addition of active charcoal. 8.4 parts of 3-trichloromethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazole are isolated. Melting point 192 to 194° C. (with decomposition).

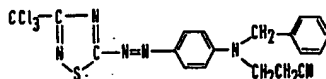
Analysis for $C_3H_2Cl_3N_3S$:

Calculated	C 16.5%	H 0.9%	Cl 48.7%
		N 19.2%	S 14.7%
Found	C 16.72%	H 1.0%	Cl 48.5%
		N 19.3%	S 14.8%

The diazo components in which X is CBr_3 , $(CN)_2CCl$ or $CN-CCl_2$, wherein X relates to the formula first mentioned in the introduction, can also be prepared analogously.

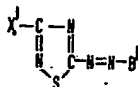
Example 1.

2.8 parts of concentrated sulphuric acid and 3 parts of nitrosylsulphuric acid (containing approx. 12.6% of N_2O_5) are mixed whilst cooling and the mixture is diluted with 10 parts of propionic acid/glacial acetic acid, 3:17. 2.18 parts (0.01 mol) of 3-trichloromethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazole are introduced into this solution at 0 to 5° C., followed by 10 parts of propionic acid/glacial acetic acid 3:17. The mixture was stirred for 2 hours at 0 to 5° C. and a solution of 2.5 parts (0.01 mol) of N-benzyl-N-cyanoethylaniline in 70 parts by volume of methanol was added dropwise to the clear solution obtained. The mixture was stirred for 2 hours at 0 to 5° C. and then for 10 hours at room temperature, and then poured into ice water. The product was filtered off, washed until free from acid and dried *in vacuo* at 50° C. The dyestuff corresponds to the formula



and dyes polyester fibres in yellowish-tinged red shades.

The dyestuffs listed in the table which follows are obtained by replacement of equivalent amounts of diazo component or coupling component in Example 1:



X'	B	Colour shade on polyester fibres	
1	CN	N-Benzyl-N-cyanoethyl-aniline	Red
2	CN	N-Benzyl-N-ethyl-aniline	Bluish-tinged red
3	CN	N-Ethyl-N-phenylaminocarbonyloxyethyl- <i>m</i> -toluidine	"
4	CCl ₃	"	"
5	CN	N-Ethyl-N-β-cyanoethyl-aniline	"
6	CN	N,N-Di-β-cyanoethyl- <i>m</i> -toluidine	"
7	CN	N-Ethyl-N-(2'-carboxyethyl)- <i>m</i> -toluidine	"
8	CN	N,N-Di-β-hydroxyethyl- <i>m</i> -chloroaniline	Violet
9	CN	N-β-Benzoyloxyethyl-N-β-cyanoethyl-aniline	"
10	CN	N-β-Cyanoethyl-N-β-(2'-methyl-5'-pyridyl)-ethyl- <i>m</i> -anisidine	"
11	CN	N-Acetylmethyl-N-β-phenoxyethyl-aniline	Red
12	CN	N-β-Cyanoethyl-N-β-phenylcarbonyloxyethyl- <i>m</i> -toluidine	Bluish-tinged red
13	CN	N-β-Cyanoethyl-N-β-phenacetyl-aniline	"
14	CN	N-β-Cyanoethyl-N-β- <i>n</i> -butylaminocarbonyloxyethyl-aniline	"
15	CN	N-β-Ethoxycarbonyloxyethyl-N-β-phenoxyethyl- <i>m</i> -toluidine	"
16	CN	N-β-Cyanoethyl-N-β-methoxyethyl-3-benzoylaminoaniline	Violet
17	CN	N-β-Aminocarbonyl-N- <i>n</i> -butyl- <i>m</i> -toluidine	Reddish-tinged blue
18	CN	N-β-Cyanoethyl-N-γ-phenylaminocarbonyloxypropyl-aniline	Red
19	CN	3-N-β-Cyanoethylaminodiphenyl-ether	"

X'	B'	Colour shade on polyester fibres
20	CN N- β - γ -Dihydroxypropyldiphenylamine	Blue
21	CN N- β -Phenyl- β -hydroxyethyl-N-ethylaniline	"
22	CN N- γ -Nicotinyloxypropyl-N- β -cyanoethyl-3-trifluoromethylaniline	Bluish-tinged red
23	CN 3-N- β -Cyanoethylaminodiphenyl	"
24	CN 1-(2',5'-Dichlorophenyl)-3-methyl-5-pyrazolone	Orange
25	CN 1- β -Hydroxyethyl-3-methyl-5-aminopyrazole	"
26	CN 2-Methylindole	Yellow-red
27	CCl ₃ N-Ethyl-N- β -cyanoethylaniline	Bluish-tinged red
28	CCl ₃ N-Ethyl-N- β -phthalimidoethyl- <i>m</i> -toluidine	Violet
29	CCl ₃ 3-Ethanesulphonamidodaniline	Bluish-tinged red
30	CCl ₃ N-Ethyl-N- β -phenoxy-carbonylethylaniline	"
31	CCl ₃ N- β -Cyanoethyl-N- β -phenacethylaniline	"
32	CCl ₃ 3-Acetylamino-diphenylamine	Reddish-tinged blue
33	CCl ₃ N- β -Cyanoethyl-N- β - <i>n</i> -butylaminocarbonyloxyethylaniline	Bluish-tinged red
34	CCl ₃ N- β -Aminocarbonyl-N- <i>n</i> -butyl- <i>m</i> -toluidine	Reddish-tinged blue
35	CCl ₃ N- β -Phenylsulphonylaminoethyl-N-propylaniline	Violet
36	CCl ₃ 3-N- β -Cyanoethylaminodiphenyl-ether	Red
37	CCl ₃ N- β -Acetylaminoethyl-N-isopropylaniline	Reddish-tinged blue
38	CCl ₃ N- β -Phenylacetoxylethyl-N- β -cyanoethylaniline	Bluish-tinged red
39	CCl ₃ 1- β -Hydroxyethyl-3-methyl-5-aminopyrazole	Orange
40	CCl ₃ 2-Methylindole	Yellow-red

Carrier dyeing.

100 parts of polyethylene terephthalate fibre material are pre-cleaned for half an hour in a bath which contains, per 1,000 parts of water, 1 to 2 parts of the sodium salt of N-benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoledisulphonic acid and 1 part of concentrated aqueous ammonia solution. The material is then treated for 15 minutes at 50° C. in a dye bath which contains 9 parts of diammonium phosphate and 1.5 parts of the sodium salt of N-benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoledisulphonic acid in 3,000 parts of water. 9 parts of sodium *o*-phenylphenolate, as a solution are then added gradually and thereafter the absorption of the *o*-phenylphenol liberated is effected by agitating the textile material for 15 minutes at 50 to 55° C. The dyestuff preparation obtained according to Example 2, paragraph 1 is then added. The bath is now brought to the boil over the course of $\frac{1}{2}$ to $\frac{3}{4}$ hour and dyeing is carried out for 1 to 1 $\frac{1}{2}$ hours as near to the boil as possible. The material is then well rinsed and optionally washed with a solution which contains 1 part of the sodium salt of N-benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoledisulphonic acid per 1,000 parts of water for $\frac{1}{2}$ hour at 60 to 80° C. A yellowish-tinged red dyeing of excellent fastness to sublimation and to light is obtained.

High temperature dyeing.

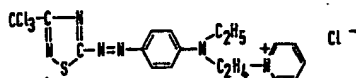
1 part of the dyestuff obtained according to Example 1 is ground wet with 2 parts of a 50% strength aqueous solution of the sodium salt of dinaphthylmethane-disulphonic acid and the mixture is dried.

This dyestuff preparation is stirred with 40 parts of a 10% strength aqueous solution of the sodium salt of N-benzyl- μ -heptadecylbenzimidazoledisulphonic acid and 4 parts of a 40% strength acetic acid solution are added. 4,000 parts of a dye bath are prepared from this mixture by dilution with water.

100 parts of a cleaned polyester fibre material are introduced into this bath at 50° C., the temperature is raised to 120—130° C. over the course of half an hour and dyeing is carried out for one hour at this temperature with the vessel closed. The material is then rinsed thoroughly. A deep yellowish-tinged red dyeing of excellent fastness to light and to sublimation is obtained.

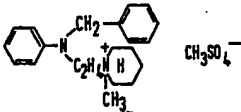
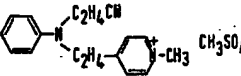
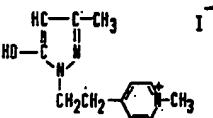
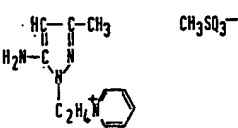
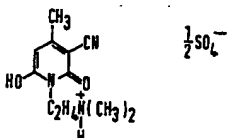
Example 2.

2.18 parts of 3-trichloromethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazole are diazotised as in Example 1. The diazo solution is added to a solution of 2.63 parts of 2'-(N'-ethyl-anilino)-N-ethyl-pyridinium chloride in 50 parts of water at 0 to 5° C. The mixture is stirred for approx. one hour longer and is then rendered neutral to Congo Red by means of sodium acetate solution. After completion of coupling, the reaction mixture is evaporated in a rotary evaporator. The residue is dissolved in hot water and the solution is clarified by filtration. The filtrate is salted out. The dyestuff which has precipitated is filtered off, washed with 10% strength sodium chloride solution and dried. The resulting dyestuff, of the formula

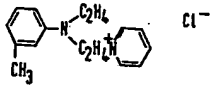
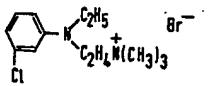
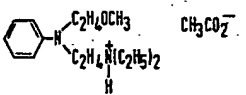
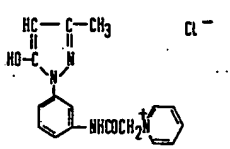
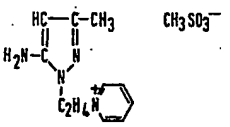


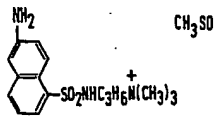
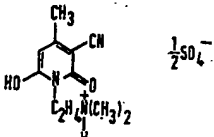
dyes polyacrylonitrile fibres in bluish-tinged red shades of excellent fastness properties.

Dyestuffs which dye acrylic fibres in the shade indicated in column II are obtained analogously by coupling diazotised 3-trichloromethyl-5-amino-1,2,4-thiadiazole with the coupling components indicated in column I.

	I	II
1		red
2		bluish-tinged red
3		red-yellow
4		orange
5		red-yellow

Dyestuffs which dye acrylic fibres in the shade indicated in column II are obtained analogously by coupling diazotised 3-cyano-5-amino-1,2,4-thiadiazole with the coupling components indicated in column I.

	I	II
1		violet
2		violet
3		bluish-tinged red
4		red-yellow
5		orange

	I	II
6		bluish-tinged red
7		red-yellow

Dyeing instruction (polyacrylonitrile).

1 part of the dyestuff obtained according to Example 2 is dissolved in 5,000 parts of water, with addition of 2 parts of 40% strength acetic acid. 100 parts of dried-off polyacrylonitrile staple fibre yarn are introduced into this dye bath at 60° C., the temperature is raised to 100° C. over the course of half an hour and dyeing is carried out at the boil for one hour. The dyeing is then rinsed well and dried. A bluish-tinged red dyeing of very good fastness to light, to sublimation and washing is obtained.

WHAT WE CLAIM IS:—

1. Azo dyestuffs free from sulphonic acid groups, which contain at least one optionally quaternised 1,2,4-thiadiazolyl-5-azo group which carries a cyano, dichloro-cyanomethyl, chlorodicyanomethyl, trifluoromethyl, tribromomethyl, or trichloromethyl group in the 3-position.

2. Dyestuffs according to claim 1 of the formula



wherein D is a 1,2,4-thiadiazole or-thiadiazolium radical, which carries a trifluoro-methyl, tribromomethyl, cyanodichloromethyl, dicyanochloromethyl, cyano or trichloro-methyl radical in the 3-position, and B is the radical of a coupling component which is bonded direct or via an azophenylene radical.

3. Dyestuffs according to claim 2 in which the radical of the coupling component B is a radical of a phenol or naphthol, of a pyrazolone, of a pyridine, of an amino-pyrazole, of an enolisable keto compound, of an indole or of a coupling component of the alkyl aniline or aminonaphthalene series.

4. Dyestuffs according to claim 2 in which the radical B belongs to the aniline series or the aminonaphthalene series.

5. Dyestuffs according to claim 2 in which the radical of the coupling component B is a heterocyclic structure, preferably a nitrogen-containing heterocyclic structure.

6. Dyestuffs according to Claim 3, having the formula



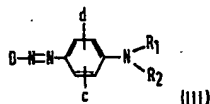
wherein D is the same as in Claim 2, A is an arylene radical, a is 1 or 2, R₁ and R₂ are each an optionally substituted alkyl group and B is a radical of a coupling component which is a phenol, naphthol, aminonaphthalene, pyrazolone, aminopyrazole, indole or pyridine.

7. Dyestuffs according to Claim 6, in which D is a 3-(cyano or trichloromethyl)-1,2,4-thiadiazole or -thiadiazolium radical.

8. Dyestuffs according to Claim 7, in which D is a 3-cyano-1,2,4-thiadiazole radical.

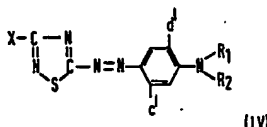
5 9. Dyestuffs according to Claim 7, in which D is a 3-trichloromethyl-1,2,4-thiadiazole radical.

10. Dyestuffs according to Claim 6, having the formula



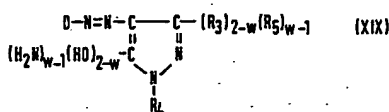
10 wherein D has the same meaning as in Claim 2, d is a hydrogen or halogen atom, a low molecular alkyl, alkoxy, alkoxyalkoxy or alkylmercapto group, an aryl, aryloxy, arylmercapto, cycloalkyl, cycloalkylmethyl or aryl-lower alkyl group or a low molecular alkoxy-carbonyl radical, c is a hydrogen or halogen atom, a low molecular alkyl, alkoxy, alkoxyalkoxy or alkylmercapto group or an aryl, aryloxy, arylmercapto, cycloalkyl, cycloalkylmethyl or aryl-lower alkyl group, a low molecular alkoxy-carbonyl radical, a trifluoromethyl group or acylamino radical and R₁ and R₂ are hydrogen atoms or optionally substituted alkyl radicals.

15 11. Dyestuffs according to claim 10, having the formula



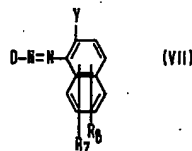
20 wherein X is a cyano or trifluoromethyl group, R₁ and R₂ are hydrogen atoms or optionally substituted alkyl groups, c' and d' are hydrogen or chlorine atoms, or methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, phenylthio or phenoxy radicals and c' can additionally denote a bromine atom, a trifluoromethyl group or an acylamino group which is optionally alkylated at the nitrogen atom.

12. Dyestuffs according to claim 6, having the formula



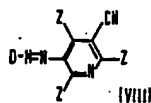
25 wherein R₃ represents a lower alkyl or alkoxy group, a phenyl group, a lower alkoxy-carbonyl group or an optionally lower alkylated aminocarbonyl group and R₄ represents a hydrogen atom or an optionally substituted aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic group and is preferably a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl or aryl group or a sulfolanyl radical, R₅ is a hydrogen atom or a lower alkyl, lower alkoxy, cyano, lower alkoxy-carbonyl, carbamoyl, lower alkoxy-lower alkoxy-carbonyl, phenoxy or phenyl group, and w is 1 or 2.

13. Dyestuffs according to Claim 6, having the formula



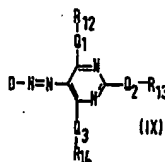
35 wherein Y is OH or NHR₉, D has the same meaning as above, R₆ is a hydrogen atom or a lower alkyl or phenylalkyl group and R₇ and R₈ are each hydrogen or halogen atoms, or lower alkyl, lower alkoxy, nitro, sulphonylamido, N-lower alkylsulphonamido or N,N-di-lower alkylsulphonylamido groups.

14. Dyestuffs according to Claim 6, having the formula



wherein two radicals Z denote groups of the formula $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ and one radical Z denotes a group of the formulae $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$, OR_{11} or $-\text{S}-\text{R}_{11}$, wherein R_9 , R_{10} and R_{11} each denote hydrogen, or an aryl, aralkyl, cycloalkyl or aliphatic radical and R_9 and R_{10} can form a ring which contains the amine nitrogen and the radicals $-\text{NR}_9\text{R}_{10}$ can be identical or different from one another, and D has the same meaning as in Claim 2.

15. Dyestuffs according to Claim 6, having the formula

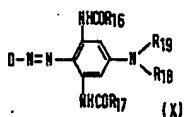


wherein Q_1 denotes a



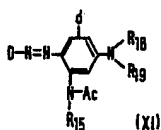
bridge and Q_2 and Q_3 independently of one another denote an oxygen or sulphur atom or the $-\text{N}(\text{R}_{15})-$ bridge, wherein R_{15} is lower alkyl or, preferably, a hydrogen atom and R_{12} , R_{13} and R_{14} are optionally substituted hydrocarbon radicals or hydrogen atoms, and D has the same meaning as in Claim 2.

16. Dyestuffs according to Claim 4 having the formula



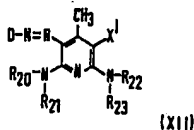
wherein R_{16} and R_{17} each independently of one another are a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, alkylamino or arylamino radical or a (alkoxy or aryloxy)carbonyl radical or (alkoxy or aryloxy)carbonylalkyl radical or an (aryloxy, arylthio or arylamino) alkyl radical or a styryl radical or an aralkyl, thio-phenyl or pyridyl radical, and R_{18} and R_{19} are alkyl radicals which are optionally interrupted by at least one hetero-atom and/or are optionally substituted, and D has the same meaning as in Claim 2.

17. Dyestuffs according to Claim 10, having the formula



wherein Ac is the acyl radical of a lower aliphatic or aromatic carboxylic acid, carbonic acid half-ester, carbamic acid or sulphonic acid or is a radical of the formula $-\text{CO}-\text{NH}_2$, d is a hydrogen atom, a chlorine or bromine atom or a lower alkyl, lower alkoxy, lower alkylthio, phenyl, phenyloxy, phenylthio, lower alkoxy-carbonyl or lower alkylaminocarbonyl group, D has the same meaning as in Claim 2 and R_{15} , R_{18} and R_{19} have the same meaning as in Claims 15 or 16.

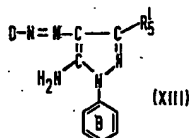
18. Dyestuffs according to Claim 6, having the formula



in which X' denotes cyano or carboxylic acid amide, R_{20} denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 carbon atoms, alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, phenyl, phenyl optionally substituted by chlorine, methyl, ethyl, 2-hydroxyethyl, methoxy or ethoxy, cyclohexyl,

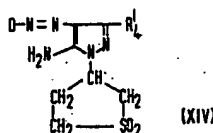
benzyl, phenylethyl or ω -N-pyrrolidonyl-alkyl with 2 or 3 C atoms in the alkyl radical, R_{21} denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 C atoms or alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, R_{20} and R_{21} together with the nitrogen denote the radical of pyrrolidine, piperidine, morpholine, piperazine or N-methylpiperazine and, independently of one another, R_{22} has the same meaning as R_{20} , R_{23} has the same meaning as R_{21} and R_{22} and R_{23} together have the same meanings as R_{20} and R_{21} together, and D has the same meaning as in Claim 2.

19. Dyestuffs according to Claim 12, having the formula



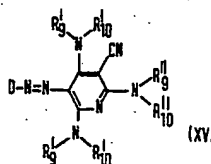
wherein R_5' denotes a lower alkyl radical and the phenyl nucleus B can additionally carry a substituent selected from halogen, hydroxyl, acylamino, lower alkyl, lower alkylcarbonylamino and benzoylamino radicals and D has the same meaning as in claim 2.

20. Dyestuffs according to claim 12 having the formula



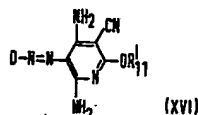
wherein R_4' is a hydrogen atom or an aryl, lower alkoxy or lower alkyl radical and D has the same meaning as in claim 2.

21. Dyestuffs according to Claim 14, having the formula



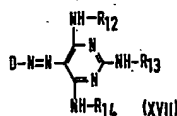
wherein R_9' and R_{10}' are hydrogen atoms and R_9'' and R_{10}'' are hydrogen atoms or methyl, ethyl, propyl and/or butyl groups.

22. Dyestuffs according to Claim 5 having the formula



wherein R_{11}' is a methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, cyclohexyl, phenyl, tolyl, chlorophenyl or acetamidophenyl group and D has the same meaning as in claim 2.

23. Dyestuffs according to claim 15, having the formula



wherein D is the same as in Claim 2 and R_{12} , R_{13} and R_{14} are the same as in claim 15.

24. Dyestuffs according to Claim 2, in which B is an indole radical.

25. Dyestuffs according to Claim 24, in which B is a 2-methylindole or 2-phenylindole which can be alkylated at the nitrogen atom.

26. Azo dyestuffs according to Claims 2—10 and 12—23 which contain a quaternary nitrogen atom in the radical D and/or B.

27. Azo dyestuffs according to Claim 26, in which the radical D is a radical of the 3-(cyano or trichloromethyl)-1,2,4-thiadiazolium system.

28. Azo dyestuffs according to Claim 6, in which the radical of the coupling component contains a tetraalkylammonium or alkylpyridinium group.

29. Azo dyestuffs, according to Claim 1 or 2, wherein X, D and B are as identified herein.

30. Process for the manufacture of dyestuffs according to Claim 1 in which the diazonium compound of a 5-amino-1,2,4-thiadiazole is coupled with a coupling component which is free from acid groups which confer solubility in water and the azo dyestuff formed, if it contains quaternisable nitrogen atoms, is optionally subsequently quaternised.

31. Process according to Claim 30, in which dyestuffs of the formula



wherein D is a 1,2,4-thiadiazole or -thiadiazolium radical which carries a trifluoromethyl, tribromomethyl, cyanodichloromethyl, dicyanochloromethyl, cyano or trichloromethyl radical in the 3-position and B is the radical of a coupling component which is bonded direct or via an azophenylene radical, are manufactured by coupling.

32. Process according to Claim 31, in which 3-cyano-1,2,4-thiadiazolyl-5-amine is used as the diazo component.

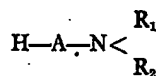
33. Process according to Claim 31, in which 3-trichloromethyl-1,2,4-thiadiazolyl-5-amine is used as the diazo component.

34. Process according to Claim 31, in which there is used a coupling component H—B wherein B is a radical of a phenol or naphthol, of a pyrazolone, of a pyridine, of an aminopyrazole, of an enolisable keto compound, of an indole or a coupling component of the aniline or aminonaphthalene series.

35. Process according to Claim 31, in which a heterocyclic coupling component is used.

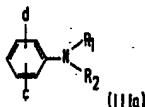
36. Process according to Claim 34 in which a coupling component of the aniline or aminonaphthalene series is used.

37. Process according to Claim 36, in which a coupling component of the formula



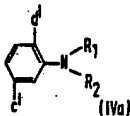
wherein A is an optionally substituted 1-phenyl radical, is used.

38. Process according to Claim 37, in which a coupling component of the formula



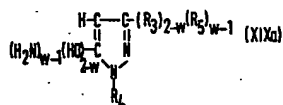
wherein c and d are each a hydrogen atom, a halogen atom, a low molecular alkyl, alkoxy, or alkylmercapto group or an aryl, arylmercapto or aryloxy group or a cycloalkyl, cycloalkylmethyl or aryl-lower alkyl radical or an acylamino radical, d can also be a lower alkoxy carbonyl radical and R₁ and R₂ are hydrogen atoms or alkyl radicals which are optionally substituted and/or interrupted by heteroatoms, is used.

39. Process according to Claim 38, in which there is used a coupling component of the formula



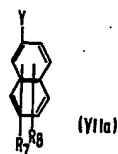
wherein R₁ and R₂ are hydrogen atoms or optionally substituted groups, c' and d' are hydrogen or chlorine atoms or methyl, ethyl, methoxy, ethoxy, phenylthio or phenylmercapto radicals and c' can additionally denote a bromine atom, a trifluoromethyl group or an acylamino group which is optionally alkylated at the nitrogen atom.

40. Process according to Claim 31, in which there is used a coupling component of the formula



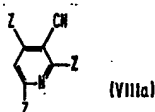
wherein R_3 represents a lower alkyl or alkoxy group, a phenyl group, a lower alkoxy-carbonyl group or an optionally lower-alkylated aminocarbonyl group and R_4 represents a hydrogen atom or an optionally substituted aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or heterocyclic group and is preferably a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl or aryl group or a sulphonyl radical, R_5 is a hydrogen atom or a lower alkyl, lower alkoxy, cyano, lower alkoxy-carbonyl, carbamoyl, lower alkoxy-lower alkoxy-carbonyl, phenoxy or phenyl group and w is 1 or 2.

41. Process according to Claim 36, in which there is used a coupling component of the formula



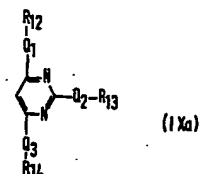
wherein Y is OH or NHR_6 , R_6 is a hydrogen atom or a lower alkyl or phenylalkyl group and R_7 and R_8 are each hydrogen or halogen atoms or lower alkyl, lower alkoxy, nitro, sulphonylamido, N-lower alkylsulphonylamido or N,N-di-lower alkylsulphonylamido groups.

42. Process according to Claim 35, in which there is used a coupling component of the formula



wherein two radicals Z denote groups of the formula $-NR_9R_{10}$ and the other Z denotes a group of the formulae $-NR_9R_{10}$, $-OR_{11}$ or $-S-R_{11}$, wherein R_9 , R_{10} and R_{11} each denote hydrogen or an aryl, aralkyl, cycloalkyl or an aliphatic radical and R_9 and R_{10} can form a ring which contains the amine nitrogen and the radicals $-NR_9R_{10}$ can be identical or different from one another.

43. Process according to Claim 35, in which there is used a coupling component of the formula

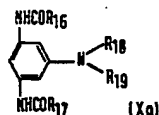


wherein Q_1 denotes a



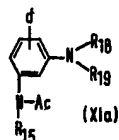
bridge and Q_2 and Q_3 independently of one another denote an oxygen or sulphur atom or the $-N(R_{15})-$ bridge, wherein R_{15} is hydrogen or a lower alkyl group and R_{12} , R_{13} and R_{14} are optionally substituted hydrocarbon radicals or hydrogen atoms.

44. Process according to Claim 36, in which there is used a coupling component of the formula



wherein R_{16} and R_{17} , each independently of one another is a hydrogen atom, an optionally substituted alkyl, aryl, alkoxy, aryloxy, alkylamino or acrylamino radical or a (alkoxy or aryloxy)carbonyl radical or (alkoxy or aryloxy)carbonylalkyl radical or an (aryloxy, arylthio or arylamino)alkyl radical or a styryl radical or an aralkyl, thio-phenyl or pyridyl radical and R_{18} and R_{19} denote alkyl radicals which are optionally interrupted by at least one hetero-atom and/or are optionally substituted.

45. Process according to Claim 37, in which there is used a coupling component of the formula



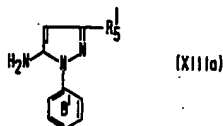
wherein Ac is the acyl radical of a lower aliphatic or aromatic carboxylic acid, carbonic acid half-ester, carbamic acid or sulphonic acid or is a radical of the formula —CO—NH_2 , d is a hydrogen atom, a chlorine or bromine atom or a lower alkyl, lower alkoxy, lower alkylthio, phenyl, phenyloxy, phenylthio, lower alkoxy-carbonyl or lower alkylaminocarbonyl group and R_{18} and R_{19} denote alkyl radicals which are optionally interrupted by at least one heteroatom and/or are optionally substituted.

46. Process according to Claim 45, in which the coupling component is one in which d is a hydrogen atom.

47. Process according to Claim 45 or 46, in which the coupling component is one in which Ac is a lower alkylcarbonyl radical.

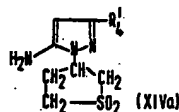
48. Process according to Claim 45, 46 or 47, in which the coupling component is one in which R_{17} and R_{18} denote phenyl-lower alkyl, cyano-lower alkyl, cyanoethoxy-lower alkyl, lower alkylcarbonyloxy-lower alkyl, lower alkoxy-lower alkyl or lower alkyl groups.

49. Process according to claim 40, in which there is used a coupling component of the formula



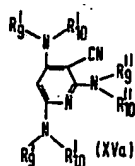
wherein the ring B' can be substituted by a halogen atom or by hydroxyl, acylamino, lower alkyl, lower alkyl carbonylamino or benzoylamino groups, and R_5' is a lower alkyl radical.

50. Process according to Claim 40, in which there is used a coupling component of the formula



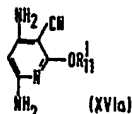
wherein R_4' is a hydrogen atom or an aryl, a lower alkoxy or lower alkyl radical.

51. Process according to Claim 42, in which there is used a coupling component of the formula



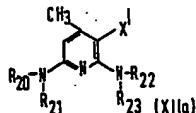
wherein R_9' and R_{10}' are hydrogen atoms and R_9'' and R_{10}'' are hydrogen atoms or methyl, ethyl, propyl and/or butyl groups.

52. Process according to Claim 42, in which there is used a coupling component of the formula



wherein R_{11}' is an optionally substituted alkyl group with 1 to 12 carbon atoms, a cyclohexyl radical or an aromatic radical.

53. Process according to Claim 35, in which there is used a coupling component of the formula



in which X' denotes cyano or carboxylic acid amide, R_{20} denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 C atoms, alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, phenyl, phenyl optionally substituted by chlorine, methyl, ethyl, 2-hydroxyethyl, methoxy or ethoxy, cyclohexyl, benzyl, phenylethyl or ω -N-pyrrolidonylalkyl with 2 or 3 C atoms in the alkyl radical, R_{21} denotes hydrogen, alkyl with 1 to 8 C atoms or alkyl optionally substituted by hydroxyl, by alkoxy with 1 to 8 C atoms or by alkylamino with a total of up to 8 C atoms, R_{20} and R_{21} together with the nitrogen may denote the radical of pyrrolidine, piperidine, morpholine, piperazine or N-methylpiperazine and, independently of one another, R_{22} has the same meanings as R_{20} , R_{23} has the same meanings as R_{21} , and R_{22} and R_{23} together have the same meanings as R_{20} and R_{21} together.

54. Process according to Claim 53, in which there is used a coupling component in which R_{20} and R_{21} are hydrogen atoms and X' is a cyano group.

55. Process according to Claim 31, in which there is used a coupling component of the indole series.

56. Process according to Claim 55, in which 2-methylindole or 2-phenylindole or their N-alkylated derivatives are used as the coupling component.

57. Process according to Claim 30, substantially as herein described.

58. Azo dyestuffs according to Claim 1 when made by a process according to any of claims 30 to 57.

59. Process for dyeing and printing synthetic fibres, characterised by the use of the dyestuffs according to any of claims 1 to 29 and 58.

60. Process according to Claim 59, in which the azo dyestuffs are used for dyeing fibres containing ester groups, especially polyester fibres.

61. Process according to Claim 59, in which the quaternised dyestuffs according to any of claims 1 to 29, which are free from acid groups which confer solubility in water, are used for dyeing acrylic fibres and acid-modified synthetic fibres.

J. A. KEMP & CO.,
Chartered Patent Agents,
14, South Square, Gray's Inn, London, WC1R 5EU.

Printed for Her Majesty's Stationery Office by the Courier Press, Leamington Spa, 1977.
Published by the Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from which copies may be obtained.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.